

修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 情報理工 学研究科 基盤理工学 専攻 博士前期課程		
氏 名	影山 明久	学籍番号	1833043
論 文 題 目	低速中性子ビーム制御のための ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子 に関する研究		
要 旨			
<p>本論文では、低速中性子ビーム制御のためのホログラフィック回折格子の実現を念頭にして、NPC ホログラフィック回折格子を大きく傾けることなく SiO₂ ナノ微粒子分散ホログラフィック格子に比べて同等あるいはそれ以上の冷・極冷中性子ビームに対するミラー動作を実現することを念頭に、NPC に用いるナノ微粒子としてこれまで冷・極冷中性子ビーム制御のために用いてきた SiO₂ ナノ微粒子に対して3倍以上もコヒーレント散乱長・原子密度積の大きいと考えられるナノダイヤモンドをナノ微粒子として NPC に用いた NPC ホログラフィック格子の回折効率の更なる向上を実現し、さらにそのホログラフィック記録特性について詳細に究明するだけでなく、NPC の光重合特性や粘度特性を究明することにより、要求する性能を満たすナノダイヤモンド分散ホログラフィック記録材料の究明することを目的とする。さらに実際に作成したホログラフィック回折格子を用いて低速中性子ビーム回折実験を行い評価した結果についても述べている。</p> <p>第1章では本研究の背景について述べている。第2章では中性子光学の概要について述べている。第3章では、これまでに実施されたホログラフィック回折格子を用いた中性子回折実験の成果について述べている。第4章では、ナノダイヤモンドの概要について述べている。第5章では、フォトポリマーにおける光重合過程と媒質中でのホログラフィック格子形成過程について述べている。第6章では、本研究で実施したナノダイヤモンドを用いた NPC による光重合特性について究明し、よりホログラフィック記録材料として有望な NPC の検討を試みた結果について述べている。第7章では、ナノダイヤモンドを用いた NPC のゲル化時間と粘度について測定を行い、またその結果とナノ微粒子の相互拡散に対する影響について究明している。第8章では、種々のナノダイヤモンド分散 NPC へのホログラフィック記録特性について評価する共に、格子形成後におけるナノダイヤモンド及びポリマーのモフォロジーについて究明することで、格子の厳密な空間分布について考察している。第9章では、実際に作成したナノダイヤモンド分散ホログラフィック回折格子を用いた低速中性子ビーム回折実験の結果について述べている。第10章では、本研究の結論と今後の検討について述べている。</p>			

令和元年度 修士論文

低速中性子ビーム制御のための
ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジット
ホログラフィック格子に関する研究

学籍番号	1833043
氏名	影山 明久
基盤理工学専攻	光工学プログラム
主指導教員	富田 康生 教授
副指導教員	沈 青 教授
提出日	令和元年 1 月 27 日

概要

本論文では、低速中性子ビーム制御のためのホログラフィック回折格子の実現を念頭にして、ナノダイヤモンドをナノ微粒子として用いた光重合性ナノ微粒子-ポリマーコンポジット(Nanoparticle-polymer composite: NPC)を作成して、その光重合特性、粘度特性、ホログラフィック記録特性を評価し、さらに実際に作成したホログラフィック回折格子を用いて低速中性子ビーム回折実験を行い評価した結果について述べたものである。

第1章では本研究の背景について述べている。第2章では中性子光学の概要について述べている。第3章では、これまでに実施されたホログラフィック回折格子を用いた中性子回折実験の成果について述べている。第4章では、ナノダイヤモンドの概要について述べている。第5章では、フォトポリマーにおける光重合過程と媒質中でのホログラフィック格子形成過程について述べている。第6章では、本研究で実施したナノダイヤモンドを用いた NPC による光重合特性について究明し、よりホログラフィック記録材料として有望な NPC の検討を試みた結果について述べている。第7章では、ナノダイヤモンドを用いた NPC のゲル化時間と粘度について測定を行い、またその結果とナノ微粒子の相互拡散に対する影響について究明している。第8章では、種々のナノダイヤモンド分散 NPC へのホログラフィック記録特性について評価する共に、格子形成後におけるナノダイヤモンド及びポリマーのモフォロジーについて究明することで、格子の厳密な空間分布について考察している。第9章では、実際に作成したナノダイヤモンド分散ホログラフィック回折格子を用いた低速中性子ビーム回折実験の結果について述べている。第10章では、本研究の結論と今後の検討について述べている。

目次

概要.....	i
第1章 序論.....	1
1.1. 概要.....	1
参考文献.....	2
第2章 中性子光学と Bragg 回折.....	1
2.1. 概要.....	1
2.2. 中性子屈折率.....	1
2.2.1. 中性子の粒子性と波動性.....	1
2.2.2. 中性子のエネルギーと波長.....	3
2.2.3. シュレーディンガー方程式.....	4
2.2.4. 中性子屈折率とコヒーレント/インコヒーレント散乱長.....	7
2.2.5. 中性子屈折率変調振幅.....	10
2.3. 中性子屈折率変調格子における中性子ビームの Bragg 回折.....	11
2.3.1. 2波結合理論(Kogelnik 理論).....	11
2.3.2. 回折効率と Pendellösung 干渉効果.....	13
2.4. 中性子光学の応用.....	14
2.4.1. 中性子干渉計.....	14
2.4.2. その他の応用.....	16
参考文献.....	17
第3章 ホログラフィック格子からの中性子.....	19
3.1. 概要.....	19
3.2. ホログラフィック格子.....	19
3.2.1. ホログラフィック記録.....	19
3.2.2. Qパラメータとvパラメータによる回折領域の分類.....	20
3.3. SiO ₂ 分散コンポジットホログラフィック格子を用いた中性子回折実験.....	21
3.3.1. 2分岐ビームスプリッター動作.....	21
3.3.2. ミラー動作.....	21
3.4. ナノ微粒子-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の改善点.....	22
参考文献.....	22
第4章 ナノダイヤモンド.....	24
4.1. 概要.....	24
4.2. ナノダイヤモンド作成法.....	24
4.3. ナノダイヤモンド表面処理法.....	25

4.4.	ナノダイヤモンドの中性子に対する特性.....	26
4.5.	ナノダイヤモンド分散コンポジットホログラフィック格子.....	26
4.6.	ナノダイヤモンドを用いた種々の応用.....	28
	参考文献.....	29
第5章	光重合性ナノ微粒子-ポリマー.....	30
5.1.	概要.....	30
5.2.	種々の光重合反応.....	30
5.3.	ラジカル連鎖光重合反応過程.....	30
5.3.1.	開始反応.....	31
5.3.2.	生長反応.....	32
5.3.3.	停止反応.....	32
5.3.4.	連鎖移動反応.....	32
5.4.	ホログラフィック格子形成過程.....	33
	参考文献.....	33
第6章	光重合性ナノダイヤモンド-ポリマー.....	34
6.1.	概要.....	34
6.2.	構成材料.....	34
6.2.1.	アクリレートモノマー.....	34
6.2.2.	イオン液体モノマー.....	35
6.2.3.	ナノダイヤモンド.....	35
6.2.4.	光重合開始剤.....	36
6.3.	実験試料の作製方法.....	37
6.4.	Photo-DSC による光重合特性測定と反応諸定数の抽出.....	39
6.5.	重合変換率及び重合レートの各依存性.....	41
6.5.1.	モノマー配合比依存性.....	41
6.5.2.	ナノダイヤモンド分散濃度依存性.....	42
6.5.3.	開始剤添加濃度依存性.....	44
6.5.4.	重合光強度依存性.....	45
6.5.5.	ゲル化点及びゲル化時間の各種依存性.....	47
(a)	モノマー配合比依存性.....	47
(b)	ナノダイヤモンド分散濃度依存性.....	48
(c)	開始剤添加濃度依存性.....	49
(d)	重合光強度依存性.....	49
6.6.	結論.....	50
	参考文献.....	51
第7章	光重合性ナノダイヤモンド-ポリマー.....	52

7.1.	概要.....	52
7.2.	実験試料.....	52
7.3.	測定方法.....	54
7.4.	粘度のモノマー配合比依存性.....	55
7.5.	粘度のナノダイヤモンド分散濃度依存性.....	56
7.6.	粘度及びゲル化時間に依存した相互拡散理論モデル.....	57
7.7.	結論.....	58
	参考文献.....	58
第 8 章	光重合性ナノダイヤモンド-ポリマー.....	59
8.1.	ホログラフィック記録特性.....	59
8.1.1.	概要.....	59
8.1.2.	実験試料.....	59
8.1.3.	有効膜厚.....	61
8.1.4.	光吸収スペクトル.....	61
8.1.5.	屈折率測定.....	64
8.1.6.	実験光学系と測定方法.....	66
8.1.7.	光の屈折率変調振幅(Δn_{sat})およびナノ微粒子体積空間変調振幅(Δf).....	73
8.1.8.	Δn_{sat} 及び Δf のモノマー配合比依存性.....	74
8.1.9.	Δn_{sat} 及び Δf のナノダイヤモンド分散濃度依存性.....	76
8.1.10.	Δn_{sat} 及び Δf の開始剤添加濃度依存性.....	77
8.1.11.	Δn_{sat} 及び Δf の記録光強度依存性.....	79
8.1.12.	Δn_{sat} 及び Δf の格子間隔依存性.....	81
8.1.13.	Δn_{sat} の表面修飾基の影響.....	82
8.1.14.	ナノダイヤモンド無分散時における Ti 格子形成の影響.....	88
8.1.15.	ナノダイヤモンド体積空間変調度とゲル化時間および粘度依存性.....	92
8.1.16.	結論.....	94
8.2.	ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジット格子のモフォロジー.....	96
8.2.1.	概要.....	96
8.2.2.	実験試料.....	96
8.2.3.	測定方法.....	96
8.2.4.	顕微ラマン分光測定.....	97
8.2.5.	EPMA 測定.....	100
8.2.6.	結論.....	104
	参考文献.....	105
第 9 章	ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子を用いた低 速中性子回折実験.....	エラー! ブックマークが定義されていません。

9.1. 概要.....	106
9.2. 実験試料.....	106
9.3. 測定方法.....	106
9.4. 測定結果.....	107
9.5. 結論.....	114
参考文献.....	115
第 10 章 結論.....	116
謝辞.....	118
付録 A ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットフィルムの作成方法.....	119
付録 B フレネル反射を考慮した回折効率の入射角度依存性からホログラフィック 格子の実効膜厚を求める方法とカレイダプログラム	121
付録 C 屈折率変調振幅とナノ微粒子の体積空間変調度との関係式の導出	130
付録 D 重合レートと重合光強度との関係式の導出	133
付録 E ナノ微粒子の体積空間変調度とゲル化時間および粘度との関係式の導出	136
参考文献.....	139

第1章 序論

1.1. 概要

1932 年、Chadwick によって中性子が発見されて以来[1]、中性子に関する様々な研究と応用が成されてきた。近年では、中性子ビームを使った量子力学や物性研究などの物理実験[2]、遺伝子工学や分子生物学などの医学分野[3]、さらには非破壊実験などの産業分野[4]などへの応用を念頭にした多岐にわたる研究が進められている。それに伴う中性子ビームの測定感度の向上、輸送技術の開発と利用効率の大幅な改善が求められるようになってきた。例えば、従来のマッハツェンダー型中性子干渉計には、シリコン完全結晶を高精度に切り出して、それを用いて Bragg 回折による熱中性子ビーム ($2 < \lambda[\text{\AA}] < 6$) の分岐や偏光を行っている。しかし、中性子干渉計での位相差は中性子の波長と干渉計の相互作用長の積に比例するため [2]、熱中性子より長波長である冷・極冷中性子ビーム ($6 < \lambda[\text{\AA}] < \text{数 } 100$) を用いた干渉計[5-6]が測定感度の点で有利である。しかし、シリコン結晶の格子定数 5.43\AA では冷・極冷中性子に対して Bragg 条件 ($\lambda=2\Lambda\sin\theta$ 、ここで λ は中性子波長、 Λ は格子間隔) を満たさないため、冷・極冷中性子ビームを Bragg 回折することは出来ない。さらに、マッハツェンダー型中性子干渉計で用いられているシリコン完全結晶の厚み (数 mm) 程度の透過型回折格子を用いた場合には (これまで実現されてはいないが)、原子炉や加速器から得られる中性子ビームのコリメーションが完全ではないために Pendellösung 効果[7]による回折効率低下[8]が生じる欠点もある。そこで、Tomita らによって提案されたフォトポリマー中に無機ナノ微粒子 (TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2) を分散させた光重合性ナノ微粒子—ポリマーコンポジット (Nanoparticle-polymer composite: NPC)[9-11]中に可視レーザー光により記録した厚み数 $10\sim 100\mu\text{m}$ の透過型平面波ホログラムを冷・極冷中性子ビーム制御のためのホログラフィック回折素子として応用する試みが Tomita らのグループと Fally らのグループ (University of Vienna, Austria)により成されてきている[13-18]。これまでに、 SiO_2 ナノ微粒子を分散した NPC に可視レーザー光(波長 532nm)を用いて記録したホログラフィック回折格子により、波長 2nm の冷中性子ビームに対する 90%反射ミラーおよび 1:1(ハーフミラー動作)または 1:1:1(3 分岐)のビームスプリッター動作を世界に先駆けて初めて実証した[13]。しかし、90%反射ミラー動作を得るためには NPC ホログラフィック回折格子を入射冷・極冷中性子ビームに対して約 70° 程傾けることで実効膜厚を増加させる必要があった。これによって、主にポリマーが有する水素によるインコヒーレント散乱によって回折効率が低下する問題も生じてします。そこで、このような問題を解消するために、NPC の高い材料選択自由度を利用して、大きな中性子コヒーレント散乱長をもつ物質をナノ微粒子として用いることにより NPC ホログラフィック回折格子の飽和中性子屈折率変調振幅($\Delta n_{\text{sat}}^{\text{neu}}$)を増加させることが望まれていた。

本論文では、NPC ホログラフィック回折格子を大きく傾けることなく同等あるいはそれ以上の冷・極冷中性子ビームに対するミラー動作を実現することを念頭に、NPC に用いるナノ微粒子としてこれまで冷・極冷中性子ビーム制御のために用いてきた SiO_2 ナノ微粒子に対して3倍以上もコヒーレント散乱長・原子密度積の大きいと考えられるナノダイヤモンドをナノ微粒子としてNPCに用いたNPCホログラフィック格子の回折効率の更なる向上を実現し、さらにそのホログラフィック記録特性について詳細に究明するだけでなく、NPCの光重合特性や粘度特性を究明することにより、要求する性能を満たすナノダイヤモンド分散ホログラフィック記録材料の究明することを目的とする。

参考文献

- [1]E Lehmann, M.Morgano, and S. Peetermans, J.Phys. **528**, 012028 (2014).
- [2]H.Rauch and S.A.Werner, “Neutron Interferometry”, (Oxford University, **12**, 2000).
- [3]S.C.M.Teixeira, G.Zaccai, J.Ankner, M.C.Bellissent-Funel, R.Bewley, M.P.Blakeley, P.Callow, L.Coates, R.Dahint, R.Dalglish, N.A.Dencher, V.T.Forsyth, G.Fragneto, B.Frick, R.Gilles, T.Gutberlet, M.Haertlein, T.Hauß, W.Häußler, W.T.Heller, K.Herwig, O.Holderer, F.Juranyi, R.Kampmann, R.Knott, S.Krueger, P.Langan, R.E.Lechner, G.Lynn, C.Majkrzak, R.P.May, F.Meilleur, Y.Mo, K.Mortensen, D.A.A.Myles, F.Natali, C.Neylon, N.Niimura, J.Ollivier, A.Ostermann, J.Peters, J.Pieper, A.Rühm, D.Schwahn, K.Shibata, A.K.Soper, Th.Strässle, J.Suzuki, I.Tanaka, M.Tehei, P.Timmins, N.Torikai, T.Unruh, V.Urban, R.Vavrin, and K.Weiss, Chem.Phys. **345**, 133 (2008).
- [4]池田泰、”中性子イメージング技術の基礎と応用”, (J-STAGE, **56**, 2007).
- [5]F.Pfeiffer, C.Gruzweig, O.Bunk, G.Frei, E.Lehmann, and C.David, Phys.Rev.Lett. **96**, 215505 (2006).
- [6]C.Pruner, M.Fally, A.R.Rupp, P.R.May, and J.Vollbradt, Methods, Phys.Res.Sect. **A560**, 598 (2006).
- [7]C.G.Shull, Phys.Rev.Lett. **21**, 1585 (1968).
- [8]V.F.Sears, “Neutron Optics”, (Oxford University, **3**, 1989).
- [9]N. Suzuki, Y. Tomita, and T. Kojima, Appl.Phys.Lett. **81**, 4121 (2002).
- [10]Y.Tomita, N.Suzuki, and K.Chikama, Opt.Lett. **30**, 839 (2005).
- [11]N.Suzuki, Y.Tomita, K.Ohmori, M.Hidaka and K.Chikama, Opt.Express. **14**, 12712 (2006).
- [12]T. Nakamura, J. Nozaki, Y. Tomita, K. Ohmori, and M. Hidaka, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **11**, 024010 (2009).
- [13]M.Fally, J.Klepp, Y.Tomita, T.Nakamura, C.Pruner, M.A.Ellabban, R.A.Rupp, M.Bichler, I.D.Olenik, J.Kohlbrecher, H.Eckerlebe, H.Lemmel, and H.Rauch, Phys.Rev.Lett.**105**, 123904 (2010).

- [14]J.Klepp, C.Pruner, Y.Tomita, C.Plonka-Spehr, P.Geltenbort, S.Ivanov, G.Manzin, K.H.Andersn, J,Kohlbrecher, M.A.Ellabban and M.Fally, Phys.Rev. A**84**, 013621 (2011).
- [15]J.Klepp, C.Pruner, M.A.Ellabban, Y.Tomita, H.Lemmel, H.Rauch, and M.Fally, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**634** (2011).
- [16]J.Klepp, C.Pruner, Y.Tomita K.Mitsube, P.Geltenbort, and M.Fally, Appl.Phys.Lett. **100**, 214104 (2012).
- [17]J.Klepp, Y.Tomita, C.Pruner J.Kohlbrecher, and M.Fally, Appl.Phys.Lett. **101**, 154104 (2012).
- [18]J.Klepp, C.Pruner, Y.Tomita, P.Geltenbort, I.D.Olenik, S.Gyergyek, J.Kohlbrecher, and M.Faly, Materials **5**, 2788 (2012)

第2章 中性子光学と Bragg 回折

2.1. 概要

中性子は陽子と共に原子核を構成する無電荷の粒子であり、複数の原子構成粒子(素粒子)であるクォーク(quark)からなる複合粒子である。質量は陽子より僅かに大きい程度でほぼ同じである。また、半整数倍のスピンをもつ中性子はフェルミ粒子と呼ばれる量子力学的粒子である。この中性子の存在は、1932年に Chadwick[1]によって実験的に発見された。その後、中性子源としての原子炉の建設や、中性子回折法の技術的進歩により中性子を用いた研究が盛んとなった。中性子の回折現象は、中性子の波動性に基づくものであり、中性子を波動光学的に取り扱う学問が中性子光学[2]である。中性子は質量をもった複合粒子であり、波動としての性質はド・ブロイ波として表すことが出来る。

2.2. 中性子屈折率

2.2.1. 中性子の粒子性と波動性

初めに中性子の粒子としての性質について述べる。中性子は半径 $1.5 \times 10^{-13} \text{cm}$ 程度で量子数 $1/2$ のスピン s_n をもち、その角運動量は $\hbar s_n$ で与えられる。量子数が $1/2$ なので、中性子は Fermi-Dirac の統計に従い、その状態は $+1/2$ と $-1/2$ しかない。このことは中性子がある量子化軸に対し正または負に偏極することを示している。

中性子の磁気モーメント μ_n は核磁子(nuclear magneton) μ_N を用いて、

$$\mu_n = g_n s_n \mu_N \quad (2.2-1)$$

とかける。ここで g_n は g -因子(gyromagnetic ratio)である。また、電気素量を e 、陽子質量 m_p 、光速を c としたとき、 μ_N は

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c} = 5.050 \times 10^{-24} \text{ erg/Oe} \quad (2.2-2)$$

で与えられる。 m_p が中性子質量 m_0 のほぼ等しいので式(2.2-1)は中性子についての g 因子を代入し、

$$\mu_n = -1.913 \left(\frac{e\hbar}{m_0 c} \right) s_n \quad (2.2-3)$$

とかける。 s_n の z 成分は $+1/2$ であるので、

$$\mu_n = -1.913 \mu_N = -\gamma \mu_N \quad (2.2-4)$$

ともかける。

電子の磁気モーメント μ_e と電子スピン s_e の間には、

$$\mu_e = -g_e \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right) s_e = -g_e \mu_B s_e \quad (2.2-5)$$

の関係がある。ここで m は電子質量で μ_B はボーア磁子(Bohr magneton)、

$$\mu_B = \left(\frac{e\hbar}{2mc} \right) = 0.927 \times 10^{-20} \text{ erg/Oe} \quad (2.2-6)$$

である。電子の g -因子 g_e は

$$g_e = 2.0023 \quad (2.2-7)$$

で与えられる。

陽子質量が電子質量の約 2000 倍であるが、一方 g 因子が中性子では電子の約 2 倍であることから、中性子の磁気モーメントは電子磁気モーメントの約 1000 分の 1 にすぎない。

一般に原子核の磁気モーメントも中性子のそれと同程度に小さいので、中性子と原子核との磁氣的相互作用は、中性子と電子との磁氣的相互作用に比べて特殊な例外を除いて無視しうるほど小さい。

また中性子は約 12 分程度の寿命をもち、陽子と負電荷の中間子に変換する。以下に現在までに知られている中性子の性質を表(2.2-3)にまとめる。

表 2.2-1 中性子の性質

電荷	$10^{-18}e$ 以下
質量	$1.67470 \pm 0.00004 \times 10^{-24}g$
スピン角運動量	$(1/2)\hbar$
磁気モーメント	$(-1.913148 \pm 0.000066) \mu_N$
半減期	12.2 ± 1.3 分

次に、中性子の波としての性質について述べる。中性子の粒子としての性質と波としての性質は Einstein の関係と de Broglie の関係とで結びつけられ、

$$E = h\nu = \hbar\omega = \frac{1}{2} m_0 v^2 \quad (2.2-8)$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k = m_0 v \quad (2.2-9)$$

である。ここで E と p はそれぞれ中性子のエネルギーと運動量、 ν と λ は振動数と波長、 ω と k は角振動数と波数、 v は速度である。

これらの式から E 、 ν 、 λ 、 v の関係を導くことができる。さらに実験で実用性のあるスケールに直すため、 E としてはエレクトロンボルト[eV]、波長をオングストローム[Å]、速度を m/sec、振動数を sec⁻¹ 単位としてかくと、

$$\lambda[\text{\AA}] = \frac{3956}{v[\text{m/sec}]} = \frac{0.2860}{\sqrt{E(\text{eV})}} \quad (2.2-10)$$

$$v[\text{sec}^{-1}] = 2.418 \times 10^{14} E[\text{eV}] \quad (2.2-11)$$

となる[2]。

2.2.2. 中性子のエネルギーと波長

式(2.2-10)と式(2.2-11)に示したように、中性子の波長はエネルギーによって分類することができる。一般に中性子はそのエネルギーによって著しく性質が異なるので、エネルギーごとに異なった呼び方をすることが多く、エネルギーの低い方から超冷中性子(ultracold neutron)、極冷中性子(very cold neutron)、冷中性子(cold neutron)、熱中性子(thermal neutron)、熱外中性子(epithermal neutron)、速中性子(fast neutron)などの呼び方がある。また、極冷中性子と冷中性子を合わせて低速中性子(slow neutron)と呼ぶことがあり、また特に 1eV から 100eV 程度の中性子は共鳴吸収を起こしやすいので共鳴中性子(resonance neutron)とも呼ばれる。本実験で特に関係のある低速中性子と熱中性子に関して、エネルギーと波長範囲を表(2.2-2)に示す。

表 2.2-2 中性子のエネルギーと波長

名称	エネルギーE[meV]	波長 λ [Åm]
極冷中性子	$0 < E < 0.05$	$40 < \lambda < \text{数 } 100$
冷中性子	$0.05 < E < 2$	$6 < \lambda < 40$
熱中性子	$2 < E < 25$	$2 < \lambda < 6$

2.2.3. シュレーディンガー方程式

中性子が波動としての性質をもつのであれば、波としての性質である反射、屈折、回折、干渉といった現象が生じるはずである。実際に、中性子線も電磁波と同様に物質系に入射したときに、これらの波動性を示す現象が生じる。そこで電磁波における屈折率と中性子における屈折率について考える必要がある。電磁波における屈折率は、真空中と媒質中における速度の比で定義しているが、中性子線もド・ブロイ波として同様に導くことが出来る。しかし、電磁波の速度は通常、無分散媒質中では電磁波の位相速度を示しているのに対して、中性子線のような粒子の集団であるド・ブロイ波を考える場合は、一般的に群速度で考える点が電磁波の場合と大きく異なる。つまり、位相速度 v_p は振動数 ν と波長 λ を用いて、

$$v_p = \nu\lambda \quad (2.2-12)$$

であるが、群速度 v_q は、ド・ブロイの関係式(2.2-9)より、物質の質量 m 、プランク定数 h を用いて、

$$v_q = \frac{h}{m\lambda} \quad (2.2-13)$$

となるので、電磁波の屈折率 n と中性子線の屈折率 n_{neu} は、真空中における速度 v_0 と媒質中における v_i を用いて、それぞれ以下のように表せられる。

$$n = \left(\frac{v_0}{v_i}\right)_p, \quad n_{neu} = \left(\frac{v_i}{v_0}\right)_q \quad (2.2-12.2-4)$$

つまり、粒子の速度を群速度を用いて表すと、電磁波の場合と屈折率が逆になる[3]。

ここで、中性子線の屈折率を求めるために、シュレーディンガーの波動方程式を考える。波動関数を $\psi(r)$ として、無ポテンシャル中でのシュレーディンガー方程式は、

$$\nabla^2\psi(r) + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi(r) = 0 \quad (2.2-15)$$

(ただし $\hbar = h/2\pi$ で $E = h\nu$ は全エネルギーである)

一方、ポテンシャル中でのシュレーディンガー方程式は、ポテンシャルエネルギー V を考慮して、

$$\nabla^2\psi(r) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)\psi(r) = 0 \quad (2.2-12.2-5)$$

と表すことが出来る。式(2.2-15)と式(2.2-16)から無ポテンシャル中における波数 k_0 、ポテンシャル中における波数 k_i はそれぞれ、

$$k_0 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad k_i = \frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \quad (2.2-17)$$

が導ける。ここで、各波長はそれぞれ、

$$\lambda_0 = \frac{2\pi}{k_0}, \quad \lambda_i = \frac{2\pi}{k_i} \quad (2.2-18)$$

の関係にあるので、式(2.2-13)から速度は波数に比例する。よって中性子屈折率 n_{neu} は、

$$n_{neu} = \left(\frac{v_i}{v_0} \right)_q = \frac{k_i}{k_0} \quad (2.2-19)$$

と書き表すことができる。よって、 n_{neu} はポテンシャル有無における波数の比で定義できる。

波数は波動関数の位相成分であるので、各原子核で散乱する中性子線の位相について考える。その前に、単一に固定された原子によって散乱される場合を考える。固定された原子は動かず、エネルギーの交換は起こらないと仮定し、中性子線と原子の相互作用は弾性的であるとする。中性子線を複素平面波として、

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.2-20)$$

(ただし $\psi_0 = |\psi_0| e^{i(\phi_0 - \omega t)}$ で ϕ_0 は初期位相、 ω は角周波数とする)

で表し、 \mathbf{k} は波数ベクトルであり、 $|\mathbf{k}| = k = 2\pi/\lambda$ を用いた。 \mathbf{r} は位置ベクトルとする。ここで、位置ベクトルの原点を原子の位置とすると、原子と相互作用した中性子線は放射状に散乱するので、散乱粒子の波数ベクトルは位置ベクトルと平行になる。よって、散乱する波は、球面派として以下のように表せる。

$$\psi_f = \psi_0 f(\lambda, \theta) \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} \quad (2.2-21)$$

ここで、 $f(\lambda, \theta)$ は中性子線の波長と入射角度に依存して、各方向に散乱する割合を表す散乱因子関数[3]である。 $f(\lambda, \theta)$ は X 線と中性子で特徴が異なるが、中性子の場合は通常 $f(\lambda, \theta)$ が波長および散乱角に対して不変で、以下のように表せる。

$$f(\lambda, \theta) = -b \quad (2.2-22)$$

この定数 b は散乱長(scattering length)と呼ばれ、単位はメートル(m)である。一般的には、 b は複素数として表すが、原子核の吸収を考える場合を除いて虚数項は無視できるほど非常に小さいので回折を議論する際には実数として表現できる。散乱のうちある角度に

強く散乱する回折光の位相差はコヒーレント散乱長 b として表せる。コヒーレント散乱長は原子によって異なるが原子番号順に単調に変化せず、また同位体特異性をもつ複雑な値である。

中性子の波動関数 $\psi(r)$ は、原子核の内部では $\sin k_n r$ の形を持っており、 k_n は原子核のポテンシャルの谷の深さを U とした場合の核内での中性子エネルギーに相当する波数で、

$$k_n = \frac{\sqrt{2mU}}{\hbar} \quad (2.2-23)$$

として表せられる。ここで、原子核外での中性子の波長は、内部に比べて非常に長いので、 $\psi(r)$ は直線として近似的に表せられる。波動関数とコヒーレント散乱長について図 2.2-3 に示す

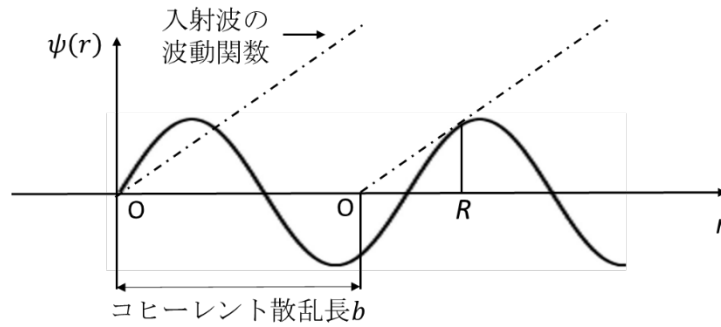


図 2.2-1 波動関数とコヒーレント散乱長の関係図

図 2.2-1 から、コヒーレント散乱長 b は、

$$b = R - \frac{\tan k_n R}{k_n} \quad (2.2-24)$$

ここで、 $f(\theta) = \tan \theta$ に関するマクローリン展開は、

$$f(\theta) = 1 + \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + \frac{17}{315}x^7 \dots \quad (2.2-25)$$

であるので、 $\tan k_n R$ をマクローリン展開の第 2 項まで展開して、式(2.2-23)の k_n を代入すると、 b は近似的に

$$b \approx \frac{2}{3} \cdot \frac{mUR^3}{\hbar^2} \quad (2.2-26)$$

として、コヒーレント散乱長 b は内部ポテンシャルによって表せられる。原子核の体積は $4\pi R^3/3$ であるから、原子密度を ρ とすると、媒質中における内部ポテンシャルが一様であるとすると、平均ポテンシャル \bar{V} は

$$\bar{V} = \frac{4\pi NUR^3}{3} \quad (2.2-22.2-6)$$

であるので、式(2.2-27)に(2.2-26)を代入して、

$$\bar{V} \approx \frac{2\pi\hbar^2 Nb}{m} \quad (2.2-22.2-7)$$

と表せられる。この平均ポテンシャル \bar{V} を式(2.2-17)に代入して、さらに式(2.2-19)に代入すると、

$$n_{neu}^2 = \left(\frac{k_i}{k_0}\right)^2 = \left(1 - \frac{\bar{V}}{E}\right)^2 = \left(1 - \frac{4\pi\hbar^2 b\rho}{m^2 v^2}\right)^2 \quad (2.2-22.2-8)$$

ここで $\rho(1/m^3)$ は原子数密度である。

ド・ブローイ波の波長を用いて式(2.2-29)を2項定理で近似して表すと、

$$n_{neu} \approx 1 - \frac{\lambda^2 b\rho}{2\pi} \quad (2.2-30)$$

として中性子屈折率が導ける。

2.2.4. 中性子屈折率とコヒーレント/インコヒーレント散乱長

式(2.2-30)式から中性子屈折率は波長 λ の2乗及び、コヒーレント散乱長 b と原子数密度積 ρ の積に比例することが分かる。コヒーレント散乱長は前述で示したように、散乱のうちある角度に強く散乱する回折光の位相差を表し、その大きさは散乱の強さを決定するものである。またコヒーレント散乱長の符号は、入射波と散乱波が同一位相(0°)か逆位相(180°)かを表す。しかし、定数 b によって定量化される散乱の相互作用の詳細はよくわかっていないのが現状で、それは核の構成とそのスピン(ゼロでなければ)の方向に依存している。このことは、散乱長について次のことがいえる。

1. 同位体特異性がある
2. スピンをもつ核に対して二つの値を取る
3. 原子番号とともに単純(または単調)には変化しない

初めに1と2について、1個の陽子からなる通常の水素原子とより重い同位体である重水素を例に考える[]。

1 個の陽子からなる通常の水素原子の核は、中性子と同じく $1/2$ のスピン量子数をもつ。量子力学において、そのような 2 個のフェルミ粒子が組み合わさるとき、三つの異なるスピン配置をとるスピン量子数が 1 の状態と、一つの配置をもつスピン量子数が 0 の状態になる。このような三重項(triplet)と一重項(singlet)の散乱長をそれぞれ+と-で区別すると、

$$b^+ = 1.085 \times 10^{-14}m, \quad b^- = -4.750 \times 10^{-14}m \quad (2.2-31)$$

となり、平均をとると、水素原子核(陽子)は以下の散乱長をもつことになる。

$$\langle b \rangle = \frac{3}{4}b^+ + \frac{1}{4}b^- = -0.374 \times 10^{-14}m \quad (2.2-32)$$

その標準偏差は、

$$\Delta b = \sqrt{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2} = 2.527 \times 10^{-14}m \quad (2.2-33)$$

となる。ここで $\langle b^2 \rangle$ は、

$$\langle b^2 \rangle = \frac{3}{4}(b^+)^2 + \frac{1}{4}(b^-)^2 = 6.524 \times 10^{-28}m^2 \quad (2.2-34)$$

である。

一方、スピン量子数 1 をもつ、より重い同位体である重水素は、次の散乱長をもつ。

$$b^+ = 0.953 \times 10^{-14}m, \quad b^- = 0.098 \times 10^{-14}m \quad (2.2-35)$$

ここで、+と-はそれぞれスピンが $3/2$ の四重項(quartet)状態と $1/2$ の二重項(double)状態に対応している。それゆえに平均すると重水素は、

$$\langle b \rangle = \frac{2}{3}b^+ + \frac{1}{3}b^- = 0.668 \times 10^{-14}m \quad (2.2-35)$$

となり、標準偏差は、

$$\Delta b = \sqrt{\left[\frac{2}{3}(b^+)^2 + \frac{1}{3}(b^-)^2 \right] - \langle b \rangle^2} = 0.403 \times 10^{-14}m \quad (2.2-36)$$

となり、中性子散乱長がスピンと同位体核種の両方に依存することを示すよい例である。

そこで中性子が各原子の集合体からの散乱を考えるには、式(2.2-21)の関数 $f(\lambda, \theta)$ と、それに対応する散乱断面積(scattering cross-section) σ との関係を明らかにする必要がある。

散乱断面積とは、入射放射束が $\Phi[\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}]$ のとき散乱率(すべての方向の合計)が R ならば、以下の式で表せられる。

$$R = \Phi \times \sigma \quad (2.2-37)$$

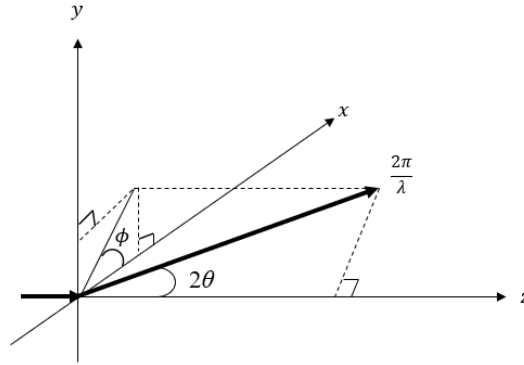


図 2.2-2 中性子散乱の様子

図 2.2-2 に中性子線が 2θ と ϕ の方向に屈折する様子を示す。屈折する中性子波長 λ の粒子数は、単位時間、単位面積当たりの、式(2.2-21)の二乗の絶対値

$$|\psi_f|^2 = \psi_f \psi_f^* = \frac{\Phi}{r^2} |f(\lambda, \theta)|^2 \quad (2.2-38)$$

で与えられる。ここで、 $\Phi = |\psi_0|^2$ である。したがって、散乱率はすべての角度についての二重積分により与えられる。

$$R = \int_{2\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} |\psi_f|^2 dA \quad (2.2-39)$$

ここで、 $(2\theta, \phi)$ 方向を向いた半径 r が、無限小の角度変位 $d2\theta$ と $d\phi$ だけ移動するとき生じる面積素片 $dA = r^2 \sin 2\theta d\phi d2\theta$ を用いると、次の関係式が得られる。

$$\sigma(\lambda) = 2\pi \int_{2\theta=0}^{\pi} |f(\lambda, \theta)|^2 \sin 2\theta d2\theta \quad (2.2-9)$$

中性子による核散乱の場合には、式(2.2-22)のように $f(\lambda, \theta)$ が λ と θ に依存しないため、 2θ による積分が容易に実行でき、散乱長 b と対応する散乱断面積を関係づける次式が得られる。

$$\sigma = 4\pi |b|^2 \quad (2.2-41)$$

散乱断面積を表す単位には barn($1\text{barn} = 10^{-28}\text{m}^2$)がよく使われる。

前述では、核スピンのゼロでない同位体原子の散乱長は、次のようにスピンの平均値

と標準偏差で定義されることを述べ、以下のように表せられる。

$$b = \langle b \rangle \pm \Delta b \quad (2.2-42)$$

この定義は、同位体元素が混在している自然界の試料にも適応できる。二乗の平均を取ってこの式を書き換えると、式(2.2-33)の分散の式を以下のように得られる。

$$\langle b^2 \rangle = \langle b \rangle^2 + (\Delta b)^2 \quad (2.2-43)$$

これより、平均の散乱断面積は二つの量の和として、

$$\langle \sigma_{scat} \rangle = 4\pi \langle b \rangle^2 = \sigma_{coh} + \sigma_{incoh} \quad (2.2-44)$$

と表せる。ここで、干渉性(coherent)と非干渉性(incoherent)の散乱断面積を以下のように定義する。

$$\sigma_{coh} = 4\pi \langle b \rangle^2, \quad \sigma_{incoh} = 4\pi (\Delta b)^2 \quad (2.2-45)$$

コヒーレント散乱断面積 σ_{coh} は、散乱データに興味の対象である構造(後述の屈折率が周期的に変化する媒質など)として現れるが、インコヒーレント散乱断面積 σ_{incoh} は一般的には特徴のないバックグラウンド信号を与える。式(2.2-31)～式(2.2-36)から計算される $\langle b \rangle$ と Δb の値より、重水素に比べて、水素は非常に大きい非干渉性の散乱断面積をもつことを以下に表で示す[4]。

表 2.2-3 水素と重水素のコヒーレント/インコヒーレント散乱断面積

(barns)	$\sigma_{coh}(10^{-28}\text{m}^2)$	$\sigma_{incoh}(10^{-28}\text{m}^2)$
H (水素)	1.76	80.27
D (重水素)	5.59	2.05

2.2.5. 中性子屈折率変調振幅

次に中性子屈折率が正弦的に変調されている格子を考える。

図(2.2-6)に示すような z 軸に対して屈折率が正弦的に変調しているとする、 z 軸上のある点における屈折率は以下のようにかける。

$$n_{neu}(z) = n_{neu} + \Delta n_{neu} \cos\left(\frac{2\pi z}{\Lambda}\right) \quad (2.2-46)$$



図 2.2-3 中性子屈折率変調格子

ここで、 n_{neu} は媒質中の平均屈折率であるのに対して、 Δn_{neu} は屈折率の変調の大きさを示す屈折率変調振幅を示す。また Λ は格子間隔[m]である。 Δn_{neu} は式(2.2-46)から、屈折率変調格子における屈折率が最も高い極大値と、最も小さい極小値の差を意味するので、式(2.2-30)を用いて2つの異なる物質の中性子屈折率差から以下のようにかける。

$$\Delta n_{neu} = \frac{\lambda^2}{2\pi} ((b\rho)_1 - (b\rho)_2) \approx \frac{\lambda^2}{2\pi} b_c \Delta\rho \quad (2.2-47)$$

ここで $(b\rho)_1$ および $(b\rho)_2$ はそれぞれ異なる物質のコヒーレント散乱長と原子数密度積であり、 $b_c(= |b_1 - b_2|)$ は格子を形成する物質によって決まるコヒーレント散乱長で、 $\Delta\rho(= |\rho_1 - \rho_2|)$ は異なる物質の原子数密度の差である。また、式(2.2-47)から中性子屈折率変調振幅は、格子を構成する物質のコヒーレント散乱長・原子数密度積の差に比例することがわかる。

2.3. 中性子屈折率変調格子における中性子ビームの Bragg 回折

2.3.1. 2 波結合理論(Kogelnik 理論)

屈折率変調格子に中性子ビームが入射した場合を図 2.3-1 を用いて考える。格子に中性子ビームが入射すると各々の格子面では入射ビームを一部反射し、それぞれの反射波の位相がそろったときに強い回折が生じる。図 2.3-1 に示すように格子面に角度 θ で中性子ビームが入射する場合、各格子面から反射した光波が強め合う条件は、中性子ビーム間の光路長が媒質中の波長の整数倍になるときである。この条件は以下の式で表される。

$$2\Lambda \sin\theta = N \frac{\lambda_{neu}}{n_{neu}} \quad (N = 1, 2, \dots) \quad (2.3-1)$$

ここで Λ は格子間隔であり、この時の角度 θ をブラッグ角という。この式はブラッグの法則として知られており、入射ビームと回折ビームの角度を決定するために用いられる。この式を媒質中の中性子波の波数 k を用いて表すと以下のようなになる。

$$2k \sin\theta = N \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.3-2)$$

$2\pi/\Lambda$ は格子の波数であり以下の式で与えられる。

$$K = \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.3-3)$$

式(2.3-2)の $2k \sin\theta$ は屈折率変調格子からの回折による波数の変化分である。これはブラッグの法則が運動量保存則に相当していることを示しており、周期構造媒質からの回折に対して波数ベクトルの変化は格子ベクトルの整数倍となる。

回折格子は回折光の方向が媒質に対して透過する方向か反射する方向かによって透過型格子と反射型格子に分類されるが、本研究は透過型についてのものであるので、こちらのみ記述する。

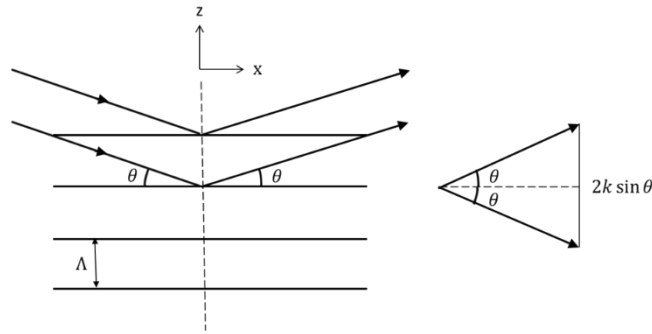


図 2.3-1 屈折率変調格子における中性子ビームの回折

先ほど述べた **Bragg** 回折は、入射ビーム(0 次)に対してただ一つの回折ビーム(1 次)が生じる回折領域である。この回折理論は、2 光波結合理論(**Kogelnik** 理論)[5]として知られており、中性子ビームの回折についてもこの **Kogelnik** の理論を適用することで同様に考えることができる。図 2.3-2 に屈折率変調格子による中性子ビームの回折の様子を示す。

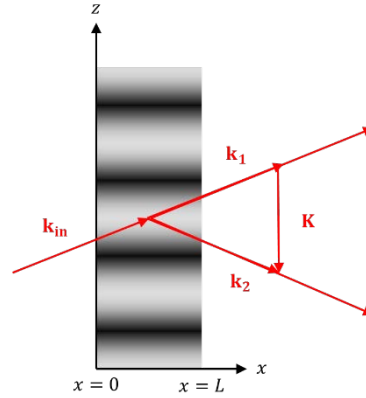


図 2.3-2 屈折率変調格子による中性子ビーム回折

ここで、図の k_{in}, k_1, k_2 はそれぞれ、入射、透過、回折ビームの波数ベクトルを示す。さらに回折効率を以下のように定義すると、

$$\text{回折効率}\eta_p = \frac{\text{一回折ビームパワー}}{\text{入射ビームパワー}} \quad (2.3-4)$$

中性子ビームを格子の Bragg 角(θ_B)で入射した時の回折効率は、Kogelnik 理論から以下のように導ける。

$$\eta_p = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n_{neu} L}{\lambda_{neu} \cos \theta_B} \right) \quad (2.3-5)$$

ここで、式(2.2-447)を用いて Δn_{neu} を置き換えると、式(2.3-5)は以下のように書き換えることができる。

$$\eta_p = \sin^2 \left(\frac{\lambda_{neu} b_c \Delta \rho L}{2 \cos \theta_B} \right) \quad (2.3-6)$$

式(2.3-5)または式(2.3-6)から分かるように、回折効率 η_p は \sin 関数の 2 乗で表せられるので、 \sin の位相の値によって、 η_p の値は振動することが分かる。次節でそのことについて述べる。

2.3.2. 回折効率と Pendellösung 干渉効果

初めに式(2.3-6)において以下のパラメータ

$$\Delta = \frac{2\pi \cos \theta_B}{\lambda_{neu} b_c \Delta \rho} \quad (2.3-7)$$

を用いた書き直すと以下のように書き直せる。

$$\eta_p = \sin^2\left(\frac{\pi L}{\Delta}\right) \quad (2.3-8)$$

式(2.3-7)は Pendellösung 周期(Pendellösung period)または終息距離(extinction length)と呼ばれるものであり、これによって厚みのある格子などの周期的な媒質中で生じる回折現象を Pendellösung 干渉効果と呼ばれる。式(2.3-8)から \sin の位相が第一象限の範囲で、格子の厚み L を増加させることで、回折効率を増加させることが出来る。しかし、ホログラフィック格子などは記録できる格子の厚みにホログラフィック散乱の影響などから限度があるため[6-10]、厚み L の増加による回折効率の増加には限界がある。しかし、Pendellösung 干渉効果を利用することによって、この限度を除去し得る。Pendellösung 干渉効果の物理的メカニズムについて以下に述べる。

まず Bragg 領域を満たす結晶格子やホログラフィック格子において、中性子ビーム(または光線)の波数ベクトルは境界による位相整合条件によって格子面に並行して保存される。しかし、波数ベクトル要素は境界で分割され、結果として物質中で2つの定在波が生じる。このうち屈折率変調格子のような周期的ポテンシャルをもつ媒質では一つは同相でもう一つは異相となる。これら2つの干渉波は格子の厚み[11]、入射波長[12]、入射角、コヒーレント散乱長変調振幅(または屈折率変調振幅)に依存しながら、透過光と回折光の間で、格子の厚み方向に沿ってエネルギーの交換が生じる。これによって、格子から出射する透過光と回折光のもつエネルギーが変化することによって、回折効率に変化が生じる。この Pendellösung 干渉効果は、動的回折理論[13-16]などによって予測される。

また Pendellösung 干渉効果は、入射する格子を格子ベクトル方向に対して傾けることによって生じるが、これは傾かせたことによって格子厚 L が実効的に変化したためである。このことを用いて、傾き角を調整することにより、回折効率を容易に変化させることができる。

2.4. 中性子光学の応用

2.4.1. 中性子干渉計

中性子干渉計とは、中性子の波動関数を何らかの座標において複数の経路に可干渉的に分波し、その分波の一つもしくは複数に対して意図した波動操作を加えた後、再びこれらの分波を合成し、その干渉模様を測定するものである。これまでに、中性子干渉と位相の観測に関して極めて多くの実験が行われており、量子力学の観点からも非常に興味深いものが数多く存在する。分波方式の分類には、どの座標軸で分波するかによって異なり、これには空間座標、時間座標、スピン座標といったものがある。また干渉計を構成する光学要素も多種にわたり、回折素子として単結晶や格子鏡、多層膜鏡を用いる

など様々である。故に、中性子干渉計には目的とする実験に応じて、方式や構造が多種多様に存在する。そこで、本研究に関係する中性子干渉計としてマッハツェンダー型中性子干渉計を例にしてその方式と構造について述べる。

マッハツェンダー型中性子干渉計は、2つの異なる経路を通過してきた中性子線を観測点において干渉させ、その干渉した中性子ビームの位相差 $\Delta\phi$ を調べるものである。(2.4-1)に従来用いられているシリコン完全単結晶を用いたマッハツェンダー型中性子干渉計の模式図(a)とその位相差(b)を示す。

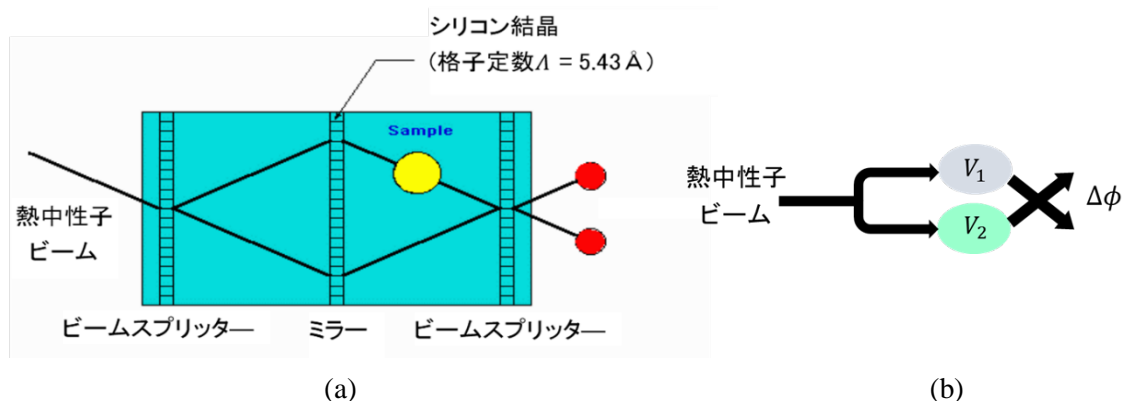


図 2.4-1 (a)シリコン完全単結晶を回折素子として用いたマッハツェンダー型中性子干渉計における熱中性子ビーム制御の概略図 (b)中性子干渉計における位相差

初めに熱中性子ビームは、シリコン完全単結晶を高精度に切り出し、厚みを調整してビームスプリッター動作をする回折素子に入射し2つのビームに分波される。次のミラー動作をする回折素子に入射すると反射され、再びビームスプリッター動作をする回折素子で干渉されながら、再び分波され、検出器によって干渉した中性子ビームの位相差を測定する構造になっている。

2つの中性子ビームのポテンシャル差を ΔV とすると $\Delta\phi$ は以下で表せられる

$$\Delta\phi = \frac{2\pi m \lambda_{neu}}{h^2} \Delta V \quad (2.4-1)$$

ここで、 m は中性子質量、 λ_{neu} は中性子波長、 h はプランク定数である。このような完全結晶式中性子干渉計は全体が一つの単結晶から制作されることに基づく大きな長所を有するが、Bragg 反射を用いることからシリコン完全結晶の格子間隔での Bragg 条件から、基本的に使用する中性子の波長は熱中性子に限定されるという問題が生じる。干渉計は、位相差が大きいほど高感度である。故に、式(2.4-1)から熱中性子に比べてより長波長の冷・極冷中性子を用いる方が測定感度を向上させる点で有利である。従って、より長波長に応用できる異なった方式の中性子干渉計の開発が要請される。このようなことから、いくつかの方式の長波長中性子干渉計の開発が行われてきた。例えば、Ioffe 他

は硝子基盤面をフォトリソグラフ法により周期 $21\mu\text{m}$ の矩形格子に加工し、これに厚さ約 1500\AA の ^{58}Ni 膜を真空蒸着して極冷中性子用回折格子干渉計を開発した[]。また Pruner 他は重水素化高分子板をホログラフ法によって体積位相格子に加工する手法によって冷中性子用格子鏡干渉計を開発した[]。しかし、重力効果による等価原理の検証実験などの非常に高精度な測定では、結晶の歪みの影響が無視できず、要求する精度を満たす実験が達成できていない。故に、こういった量子力学に関する基礎実験を高精度に行うには、長波長に対して使用する格子鏡のさらなる性能および質を向上させることが求められる。

2.4.2. その他の応用

前節で述べたように、中性子光学は中性子干渉計の実現を可能にし、それによる干渉縞と位相の測定から、重力効果による等価原理の検証、事後選択操作実験における量子状態のもつれ問題、二重共鳴実験における相補性原理、EPR(Einstein-Podolsky-Rosen) パラドックスの実験的検証、AB(Aharonov-Bohm)効果といった基礎量子物理学の実験的検証に大きく用いられている[17]。

その他にも 2.2-1 節でのべた中性子の物理学的な特徴を活かして様々な分野で応用されている。例えば、中性子が電荷をほぼ持たないことによる非常に高い透過性の特徴をいかして、中性子線が物質中を透過した際、物質による吸収（あるいは透過）の大きさの差を用いて物質の透過像を取得する技術である中性子ラジオグラフィとして応用されている。物質によって中性子線の透過性は X 線と大きく異なるため、一般的に知られる X 線ラジオグラフィの相補的な技術として用いられる。産業においては、工業製品などの非破壊検査を可能とする技術として期待されている他、バイオイメーシングとして医学への応用[18]も期待されている。しかし、医学分野において中性子ラジオグラフィを用いるにはいくつかの問題点がある。その一つには、人体を含む様々な生物の組成には多くの水分が含まれているため、構成成分に占める水素原子の割合は、他の原子に比べて最も多い場合が大抵である。故に、中性子散乱断面積の大きい水素を多く含み、且つ生体のような厚みのある水性試料の測定において、中性子ラジオグラフィを用いたバイオイメーシングは、解像度があまり高くないといった問題がある。

逆に中性子が水素などの軽元素(他に、窒素や酸素)に対して散乱することを利用して、タンパク質や遺伝子、酵素さらにはウイルスといった非常に小さく且つ軽元素を複雑な状態で有する構造物質に対して、中性子散乱を応用した観測方法が開発されている。例えば、水素結合はタンパク質間の相互作用などに関連し生体を形成する上で非常に重要な働きをしているが、この位置を特定できることは新薬などの開発において非常に有益である。それは厳密かつ高精度にタンパク質間の相互作用や、酵素とウイルスとの相互作用を静的、または動的に観測できれば、既存の薬の最適構造の知見を得られ、新たに薬の分子設計を考える重要な情報となり得るからである。またパーキンソン病などの遺

伝子の突発的な凝縮によって生じる原因を、中性子準弾性散乱を利用したダイナミクス解析装置を用いて、遺伝子の変化を動的に観測することで、これまでに未解明であった発生メカニズムの究明などにも貢献している[19]。

その他に中性子はあらゆる構造(粉末、薄膜、磁気など)解析[20]などで用いられる。特に、磁気構造解析では中性子がスピンを有することから、磁気構造と中性子が磁氣的相互作用を示すことを利用している。この中性子回折法を用いた磁気構造解析法により、反強磁性体、スピncyアント構造、スパイラル構造等を示す複雑な構造の磁性体が明らかにされており、中性子回折は磁気構造の解析には必要不可欠な測定手段であるといえる。

このように中性子光学は様々な分野で基礎研究や応用研究がなされており、今後も益々産業界や学术界で応用が期待され、人類の発展に大きく貢献し得る非常に重要な分野であるといえる。

参考文献

- [1] E. Lehmann, M. Morgano and S. Peetermans, *J. Phys.* **528**, 012028 (2014).
- [2] 星埜禎男、「中性子回折 実験物理学実験講座 22」、共立出版 (1976).
- [3] 星埜禎男、「新物理学進歩シリーズ 5 中性子回折」、槇書店 (1964).
- [4] D. S. Sivia 著 竹中章朗、藤井保彦訳、「X線・中性子の散乱理論入門」、森北出版 (2014).
- [5] H. Kogelnik, *Bell Sys. Tech.* **48**, 2909 (1969).
- [6] Biedermann, K. *Optik.* **31**, 367 (1970).
- [7] R. Magnusson, and T. K. Gaylord, *Appl. Opt.* **13**, 1545 (1974).
- [8] E. S. Gyul'nazarov, T. N. Smirnova, D. V. Surovtsev, and E. A. Tikhonov, *J. Appl. Spectrosc.* **51**, 728 (1989).
- [9] M. A. Ellabban, M. Fally, H. Uršič, I. Drevenšek-Olenik, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 151101-1 (2005).
- [10] N. Suzuki, and Y. Tomita, *Appl. Opt.* **46**, 6809 (2007).
- [11] D. Sippel, K. Kleinstück, and G. E. R. Schulze, *Phys. Lett.* **14**, 174 (1965).
- [12] C. G. Shull, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1585 (1968).
- [13] H. Rauch, and S. A. Werner, “Neutron Interferometry”, (Oxford University, **4**, 2015).
- [14] V. F. Sears, “Neutron Optics”, (Oxford University, **3**, 1989).
- [15] B. W. Batterman, and H. Cole, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 681 (1964).
- [16] H. Rauch, and D. Petrascheck, “Neutron Diffraction”, (Springer Heidelberg, 1978).
- [17] 宇津呂雅彦 著 「中性子光学」, 吉岡書店 (2007).
- [18] 加藤一夫 他, 「中性子イメージングの医学への応用」, (*RADIOISOTOPES*, **56**, 837, 2007).

[19] S. Fujiwara, F. Kono, T. Matsuo, Y. Sugimoto, T. Matsumoto, A. Narita, and K. Shibata, *Journal of Molecular Biology* **431**, 3229 (2019).

[20] 大橋裕二 編著 植草秀裕 他著, 「X線・中性子による構造解析」, 東京化学同人 (2015).

第3章 ホログラフィック格子からの中性子 回折

3.1. 概要

3.2. ホログラフィック格子

ホログラフィック格子はホログラフィック記録材料中にホログラフィック干渉露光を施すことにより、干渉縞の位相情報を格子の屈折率差として空間的に記録することで生成することができる。ホログラフィック記録材料には、これまでに数多くの研究がなされており、材料は応用する分野によって様々であり、ホログラフィック記録の発展には媒質として何を用いるかに大きく依存していることは言うまでもない[1]。

そのうちフォトポリマーの組成に加えてナノ微粒子を分散させたホログラフィック記録材が、ナノ微粒子-ポリマーコンポジットである。ナノ微粒子は粒径が数 nm の非常に小さい粒子である。Tomita らは世界に先駆けてこの記録材料に関する研究を進めており、これまでにホログラフィックデータストレージへの応用に向けてフォトポリマー中に無機(TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2)ナノ微粒子を分散させたものや、ウェアブルアイグラスへの応用に向けた透過型透明ホログラムとして、ハイパーブランチポリマー等の有機ナノ微粒子を分散したものなど様々記録材料の提案している。いずれも、これらの材料が高屈折率変調、高記録感度、重合収縮の抑制、熱的安定性などの向上などホログラフィック記録材料として優れたものであることを多数報告している[11-19]

3.2.1. ホログラフィック記録

ナノ微粒子ポリマー-コンポジットは、モノマー中に光に不活性な無機または有機ナノ微粒子を分散させたフォトポリマーである。ナノ微粒子-ポリマーコンポジットにホログラフィック干渉露光を行うと、干渉縞明部ではモノマーが重合してポリマーが生成される。すると、明部においてモノマーの濃度が下がるため、モノマーは暗部から明部に拡散する。これにより、拡散してきたモノマーが明部で重合し、さらに暗部と明部での濃度差が生じる。一方で、明部に存在していたナノ微粒子は、モノマーのポリマー化に伴い化学ポテンシャルの勾配が生じるため、暗部に拡散する。最終的に、明部にはポリマーが、暗部にはナノ微粒子が空間的に分離されて存在することになる。これによって、配列したポリマーとナノ微粒子の屈折率変調が形成され、定常的なホログラフィック格子を記録することができる。より具体的な反応過程については第 5 章で述べる。

3.2.2. Q パラメータと v パラメータによる回折領域の分類

周期的な媒質構造に入射した光波の伝搬には格子の厚みによってそれぞれ異なる回折現象を示し、これは Klein-Cook パラメータ(Q と v)の式から、中性子屈折率に置き換えることによって、中性子屈折率変調格子による中性子ビームの回折領域を分類することができる。以下に(Q と v)の式を示す。

$$Q = \frac{2\pi\lambda_{neu}d}{\Lambda^2} \quad (3.2-1)$$

$$v = \frac{\lambda_{neu}b\Delta\rho_{neu}d}{2} \quad (3.2-2)$$

さらに(Q と v)から回折効率の回折領域の分類を示したものを図 3.2-1 に記す。これによってホログラフィック格子が有する中性子ビームの回折領域を分類することができる。

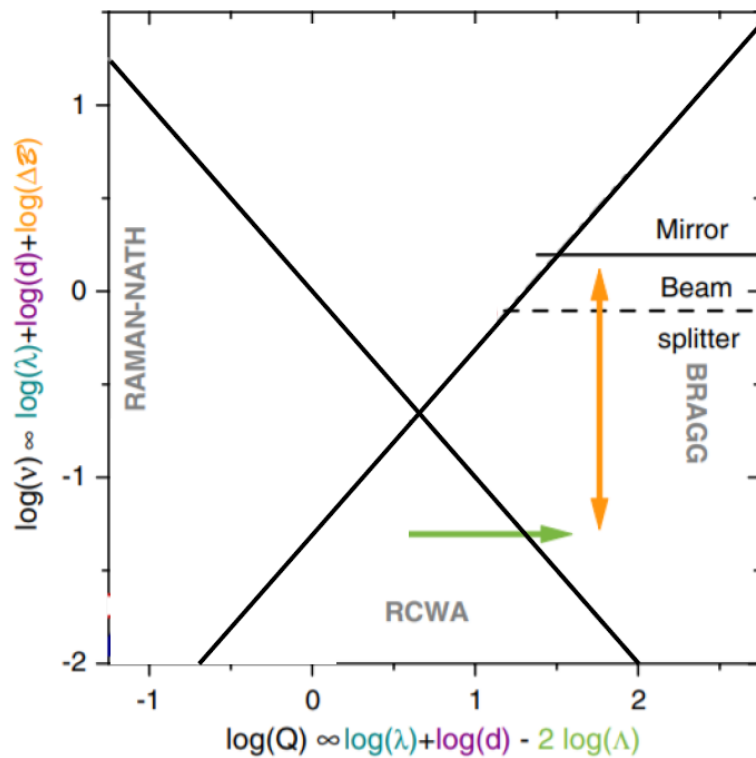


図 3.2-1 中性子屈折率変調格子による中性子ビームの回折領域[14]

3.3. SiO₂分散コンボジットホログラフィック格子を用いた中性子回折実験

3.3.1. 2分岐ビームスプリッター動作

これまでに、SiO₂ ナノ微粒子を分散した NPC に可視レーザー光(波長 532nm)を用いて記録したホログラフィック回折格子により、波長 2nm の冷中性子ビームに対する 1:1 ハーフミラー動作を実証している[14]。

図 3.2-2 に得られた中性子ビーム回折の様子と入射ビームが 2 分岐に回折されることを示した実験データを示す。

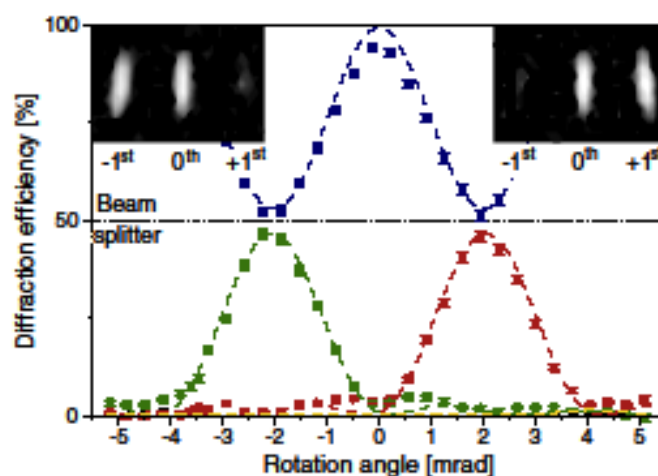


図 3.2-2 SiO₂ ナノ微粒子分散ホログラフィック格子による
2 分岐ビームスプリッター動作

3.3.2. ミラー動作

次に SiO₂ ナノ微粒子を分散した NPC に可視レーザー光(波長 532nm)を用いて記録したホログラフィック回折格子により、波長 2nm の冷中性子ビームに対するミラー動作を実証している[15]。実験から得られたミラー動作の三次元的な様子と回折効率のグラフを図 3.2-3 に示す。

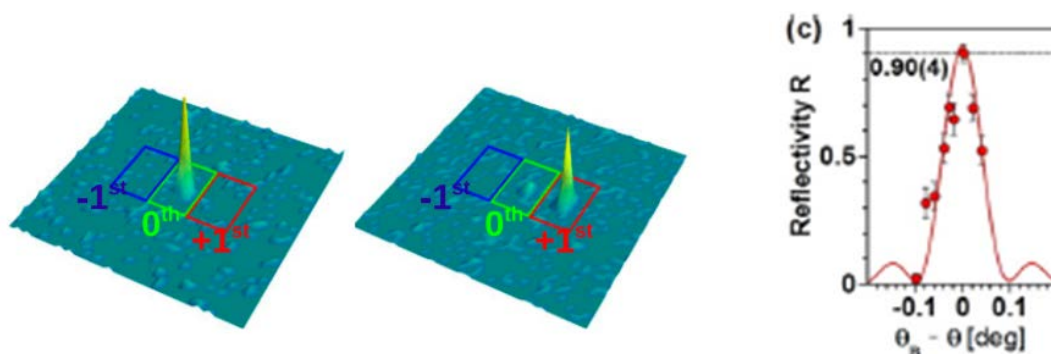


図 3.2-3 ミラー動作の三次元プロット(左)および回折効率の角度依存性(右)

このミラー動作を実現するには、ホログラフィック格子を 70° 程傾け実質的にホログラフィック格子の実効膜厚を増加させる必要があった。これにより、低速中性子のコリメーション不完全性によって生じる回折効率の低下や、中性子のガラス基板およびポリマーのインコヒーレント散乱によっても回折効率が低下してしまう問題が生じてします。

3.4. ナノ微粒子-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の改善点

前節で述べた SiO_2 分散ホログラフィック格子を用いた低速中性子ビームの回折効率実験では、ホログラフィック格子を中性子ビームに対して実質的に格子膜厚が増加するように傾ける必要があり、また使用しているホログラフィック格子の実効膜厚も大きい。これによって、低速中性子のコリメーション不完全性によって生じる回折効率の低下や、中性子のガラス基板およびポリマーのインコヒーレント散乱によっても回折効率が低下してしまう問題が生じてしまった。故に、これを改善し、回折効率が 1 に近いミラー動作を実現できるホログラフィック格子の実現には、より膜厚が薄い状態で高い回折効率が得られる必要がある。これには、2.3-2 節で述べたように、ホログラフィック格子の中性子屈折率変調振幅を増加させることが要求されている。

参考文献

- [1]久保田敏弘、“ホログラフィ入門”、朝倉書店(2010).
- [2] N. Suzuki, Y. Tomita, and T. Kojima, Appl. Phys. Lett. **81**, 4121 (2002).
- [3] N. Suzuki, and Y. Tomita, J. Appl. Phys. **42**, L927 (2003).
- [4] N. Suzuki, and Y. Tomita, Appl. Opt. **43**, 2125 (2004).
- [5] Y. Tomita, K. Furushima, K. Ochi, K. Ishizu, A. Tanaka, M. Ozawa, M. Hidaka, and K.Chikama, Appl. Phys. Lett. **88**, 071103 (2006).
- [6] N. Suzuki, Y. Tomita, K. Ohmori, M. Hidaka, and K. Chikama, Opt. Express. **14**, 12712 (2006).
- [7] Y. Tomita, and H. Nishibiraki, Appl. Phys. Lett. **83**, 410 (2003).
- [8] H. Takahashi, J. Yamauchi, and Y. Tomita, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L1008 (2005).
- [9] Y. Tomita, T. Nakamura, and A. Tago, Opt. Lett. **33**, 1750 (2008).
- [10] T. Nakamura, J. Nozaki, Y. Tomita, K. Ohmori, and M. Hidaka, J. Opt. A: Pure Appl. Opt., **11**, 024010 (2009).
- [11] M. G. Moharam, T. K. Gaylord, and R. Magnusson, Opt. Commun. **32**, 19 (1980).
- [12] M. G. Moharam, T. K. Gaylord, and R. Magnusson, Opt. Commun. **32**, 14 (1980).

- [13] T. K. Gaylord, and M. G. Moharam, *Appl. Opt.* **20**, 3271 (1981).
- [14] M. Fally, J. Klepp, Y. Tomita, T. Nakamura, C. Pruner, M. A. Ellabban, R. A. Rupp, M. Bichler, I. D. Olenik, J. Kohlbrecher, H. Eckerlebe, H. Lemmel, and H. Rauch, *Phys.Rev.Lett.* **105**, 123904 (2010).
- [15] J. Klepp, C. Pruner, Y. Tomita K. Mitsube, P. Geltenbort, and M. Fally, *Appl.Phys.Lett.* **100**, 214104 (2012).

第4章 ナノダイヤモンド

4.1. 概要

1 次粒子径がおおよそ 10nm 以下のダイヤモンド粒子をナノダイヤモンドと呼ぶ[1]。爆薬の爆発によって生成されたナノダイヤモンドは 1963 年に Volkov らによってウクライナで発見された[2]。ナノダイヤモンドは炭素の同位体であるがその生成に関しては、ある圧力と温度条件下における状態(P-T 状態図)に関する炭素の研究[3]などから、高温・高圧化で爆発させる爆轟法により工業的に生産できるに至っている[4]。

ナノダイヤモンドは高硬度性、高熱伝導性、高屈折率の他に、低誘電率や消臭・抗菌などの様々な特徴を有しているため、あらゆる産業や医療分野で応用が期待されている。また、ダイヤモンドは内部に存在する窒素-空孔中心欠陥構造によって光の吸収や外部によって励起され発光するカラーセンターの形成が可能であるため単一光子源としての研究もなされている[5]。しかし、爆轟法によって作成できるナノダイヤモンドには、この欠陥構造を有しないか又は極少数であることが多い。

本章では、ナノダイヤモンドの作成法、表面処理ナノダイヤモンドの生成法、それを有機溶媒に分散させるまでの一連の方法について述べると共に、本論文議論するナノダイヤモンドの中性子に対する特性も述べる。

4.2. ナノダイヤモンド作成法

ナノダイヤモンドの作成には爆轟法と呼ばれる製造方法がよく知られている。これは、高温・高圧化において密閉された容器の中で炭素を爆薬によって強力に爆発させることで、炭素からダイヤモンドを作る方法である。爆薬には、トリニトロトルエン(TNT)とトリメチレントリニトロアミン(RDX)を混合した酸素欠乏爆薬が用いられている。図 4.2-1 に爆轟法によるナノダイヤモンド微粒子パウダーの生成過程の模式図を示す。

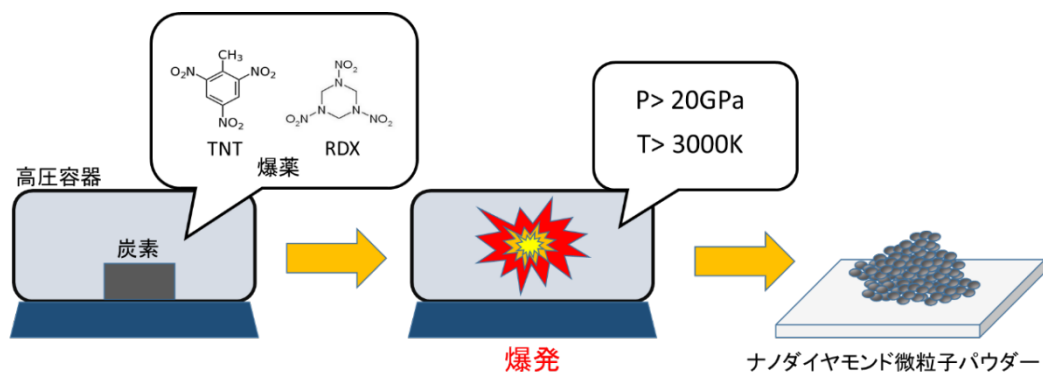


図 4.2-1 爆轟法によるナノダイヤモンド微粒子パウダーの作成過程

生成されたナノダイヤモンド微粒子はこの段階ではまだ数 $10\mu\text{m}\sim 200\text{nm}$ 程の塊(クラスターダイヤモンド)となっているので、機械的処理によって解砕させる必要がある。これには、ビーズミリング法と呼ばれる手法が用いられるのが一般的である。密閉した回転装置の容器にクラスターダイヤモンドと ZrO_2 ビーズ($30\sim 50\text{nm}$) を充填させ、回転させると ZrO_2 ビーズとクラスターダイヤモンドが衝突し、徐々にクラスターダイヤモンドが粉砕されていくことで一次コア径が数 nm のナノダイヤモンド微粒子を生成できる。その後に不純物である ZrO_2 ビーズを除去するために、遠心分離機を用いてナノダイヤモンド微粒子と分離させる。しかし、 ZrO_2 ビーズを完全に除去することはできず、ナノダイヤモンド微粒子に不純物として ZrO_2 ビーズが残存してしまう。

4.3. ナノダイヤモンド表面処理法

爆轟法では、使用した炭素をすべてナノダイヤモンドに換えることは出来ず、不純物としてグラファイト(sp^2 炭素)も生成され、これがナノダイヤモンド微粒子表面に付着してしまう。この粗生成成分であるグラファイトは熱濃硝酸などの強酸を用いて酸化処理を行い除去することが出来る。この精製過程において、粒子表面に酸化中間体として残ったケトン基やカルボキシ基などがナノダイヤモンド微粒子の表面に表面修飾基として残る。図 4.2-2 にナノダイヤモンドコアとその表面付着するグラファイトおよび、グラファイトに結合する表面修飾基の概要図を示す。

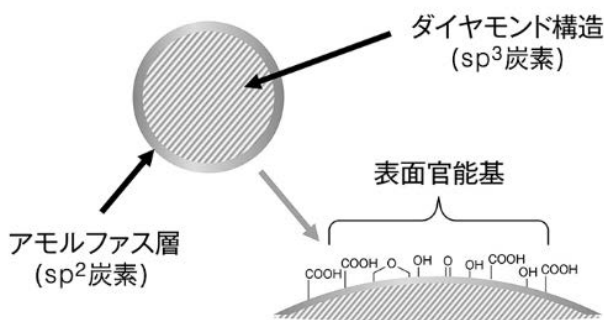


図 4.2-2 爆轟法によって生成されるナノダイヤモンド微粒子

また、ヒドロキシ基が数多くナノダイヤモンド微粒子表面にあるとする論文はいくつかあるが、これを否定する報告もある[1]。ナノダイヤモンド微粒子表面にあるこれらの官能基は、アミノ基などの別の官能基と置換することが可能[6-8]であり、これによって様々な有機溶媒に分散させることが出来る。本実験では、アクリルモノマーを用いるため、これに分散性を良くするためにナノダイヤモンドをアクリル修飾して MIBK 溶液に分散させたものを本実験で使用した。

4.4. ナノダイヤモンドの中性子に対する特性

ナノダイヤモンドは中性子に対して以下のような特性がある。

1. 高いコヒーレント散乱断面積を有する
2. 低いインコヒーレント散乱断面積を有する
3. 中性子吸収が小さい

3については、例えば、カドミウム(Cd)、ガドリニウム(Gd)、ホウ素(B)などの中性子吸収が大きい元素は、中性子散乱よりも中性子吸収が大きいため、実験で用いる格子にこれらが存在することは、中性子回折効率が減少するため不都合である。また、これら3つの中性子に対する特性を有することから、ナノダイヤモンドを用いたナノ微粒子-ポリマーコンポジットホログラフィック格子は、3.4節で述べた改善要求である中性子屈折率変調振幅の増大を満たし、中性子光学素子であるビームスプリッター回折素子及びミラー素子の性能向上に寄与すると考えられる。また、2.2-3節で述べたように、コヒーレント散乱長 b は原理上は虚数項を含めた複素数で表すが、一般的に虚数項は無視できるほど非常に小さいので回折を議論する際には実数として表現できるが、吸収が顕著に生じる核が存在する場合は例外である。よって、吸収が起こる核が存在する場合の式(2.2-47)は、 b_c を虚数項を含めた形で以下ようになる。

$$\Delta n_{neu} \approx \frac{\lambda^2}{2\pi} (b_c \Delta \rho - (b_{c,a} - ib_a) \Delta \rho_a) \quad (4.4-1)$$

ここで、下文字の a は吸収が起こる各原子の核の量を意味する。式(4.4-1)から吸収が起こる核が多く存在すると、異なる原子間のコヒーレント散乱長・原子数密度積の差が減少し、それに比例して屈折率変調振幅も減少することが分かる。よって、ホログラフィック回折格子を構成する原子は、中性子吸収が小さい原子核を有するものを選択することが必要であり、従ってナノダイヤモンドは非常に有効な材料であるといえる。

4.5. ナノダイヤモンド分散コンポジットホログラフィック格子

3.4節で述べたように、傾き角 ζ をなるべく抑えた状態で低速中性子に対するミラー動作を可能とするホログラフィック格子の実現には、 SiO_2 よりも中性子屈折率の高いナノ微粒子を選択する必要がある。中性子屈折率が高いとは、式(2.2-30)から分かるように、コヒーレント散乱長・原子数密度積の値が大きい物質である。ナノダイヤモンドは、 SiO_2 に比べて3倍程度のコヒーレント散乱長。原子数密度積を有する。表4.5-1にその値を

示す。

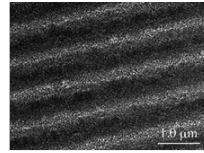
表 4.5-1

	Si	SiO ₂	diamond
$b\rho \times 10^{-6}(\text{\AA}^2)$	2.08	3.64	11.71

従って、ホログラフィック格子の中性子屈折率変調振幅の最大値は、ナノダイヤモンドをナノ微粒子として用いた場合の方が、SiO₂を用いた場合に比べて高く実現し得る。

このナノダイヤモンドの高い中性子屈折率を生かして、SiO₂をナノ微粒子として用いた場合よりも中性子屈折率変調振幅の高いナノダイヤモンド分散ホログラフィック格子を実現するには、SiO₂と同等あるいはそれ以上のホログラフィック記録が要求される。つまり 3.2-1 節で述べたように、ナノダイヤモンド微粒子とポリマーの相互拡散を向上させ、明部と暗部に存在するナノ微粒子の密度分布のコントラストを向上させることである。これは、中性子屈折率変調振幅とナノ微粒子の体積空間変調振幅を用いて以下の式で表すことができる[付録 C に導出を示す]。

$$\begin{aligned}\Delta n_{neu} &\approx a\Delta f(n_n^{neu} - n_p^{neu}) \\ 0 \leq \Delta f &\leq 0.5\end{aligned}\tag{4.5-1}$$



$$a \sim 0.63 @ r = 0.55$$

図 4.5-2 ナノダイヤモンド NPC 格子の TEM 像

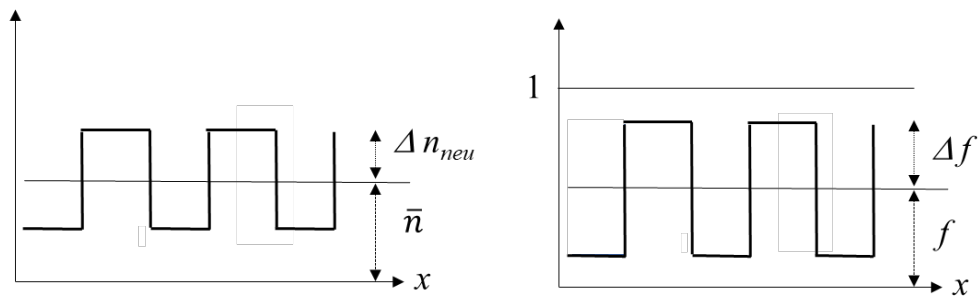


図 4.5-3 中性子屈折率変調(左)とナノ微粒子体積空間変調(右)

ここで a は格子の形状因子定数で図 4.5-2 の TEM 像から $a = 0.63$ (デューティ比 $r = 0.55$)と算出できる。 Δf はナノ微粒子の体積空間変調振幅、 n_n^{neu} 及び n_p^{neu} はそれぞれナノ

微粒子とポリマーの中性子屈折率を表す。また、 f はナノ微粒子体積添加濃度である。

式(4.5-1)から、中性子屈折率変調振幅の増大化には、ナノ微粒子とポリマーの屈折率差を増加させるだけでなく、 Δf の増大化も要求される。このナノ微粒子体積空間変調振幅とは、ホログラフィック記録前にナノ微粒子-ポリマーコンポジット(NPC)中に平均的に存在するナノ微粒子が、ホログラフィック記録によって明部から暗部へどれだけ移動したかを体積量で示すもので 0 から 1 の値を取りうる。例えば、NPC を構成するナノ微粒子の体積が 20vol.%($f = 0.2$)になるように添加させた場合を考える。ホログラフィック記録前は、明部と暗部のナノ微粒子の体積濃度は同じであるから、 f は明部と暗部のナノ微粒子の平均体積濃度であるともいえる。そしてホログラフィック記録によって $\Delta f = 0.1$ の値を示すナノ微粒子の体積空間変調が生じた場合、 $\Delta f/f$ を計算すると、

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{0.1}{0.2} = 0.5 \quad (4.5-2)$$

と算出できる。つまり、明部から暗部へナノ微粒子の平均体積濃度 20vol.%のうち 50%の半分が移動したことになる。この例からも分かるように、全てのナノ微粒子が明部から暗部へ移動したと仮定すると、 $\Delta f/f$ の取りうる値の範囲は、

$$0 \leq \frac{\Delta f}{f} \leq 1 \quad (4.5-3)$$

である。従って、 $\Delta f/f$ がより高い値を示すほど、ナノ微粒子の相互拡散が促されていることを示し、 $\Delta f/f$ が 1 に近いほど理想的なホログラフィック格子であると言える。

4.6. ナノダイヤモンドを用いた種々の応用

ダイヤモンドは章の概要で述べた特徴の他に、物理的特性が多様で、光学的特性、機械的特性、半導体特性など様々な特徴を持っており、現在までに数知れず研究・開発・応用が成されてきた。また、炭素の同位体であるフラーレン C_{60} やカーボンナノチューブなどの発見に伴うナノテクノロジーの発展によって、エネルギーや医療分野に応用する技術が開発されてきており、関心の高い成長分野である。これはナノダイヤモンドも例外ではない。先ほどの表面修飾基置換などの化学的処理によって、ナノダイヤモンドを蛍光体として発光させる研究もある[8-9]。これは、ナノダイヤモンドの細胞毒性が無いあるいは低毒性である[10]ことを生かして、バイオイメージングに応用することができ、ガンなどの病原体の発見などに期待される。また、表面修飾ナノダイヤモンドを用いたドラッグデリバリーなどの応用も考えられている[11]。また、ポリマーや金属と複合したコンポジット材料によって、両者の特性を生かした新素材の研究も盛んである。例えば、ナノダイヤモンドの高硬度性、耐環境性を生かして従来の金属メッキにナノダイヤ

モンドを分散させた複合メッキは、耐摩擦性の向上が期待できる。他にも、ナノダイヤモンドの高屈折率による光散乱能に優れた性質を生かして、ナノダイヤモンドを分散したフラットパネルディスプレイの開発も行われている[4]。この他にも、様々な応用例が数知れず存在する。そのため、ナノダイヤモンドに関する国際会議が 2008 年に開かれ (International Symposium Nanodiamond 2008, “Detonation Nanodiamond : Technology, properties and applications”), 各国の研究者によるナノダイヤモンドの性質と応用展開などが議論された。現在でも炭素に関する国際会議(New Diamond and Nano Carbons Conference : NDNC)で活発な議論がなされている。

参考文献

- [1] 大澤映二、“表面化学”, (J-STAGE, **30**, 2009).
- [2] E. Osawa, Pure. Appl.Chem, **80**, 1365 (2008).
- [3] F. P. Bundy, and J. Geophys. Res. **85**, 6930 (1980).
- [4] 藤村忠正、“表面化学”, (J-STAGE, **30**, 2009).
- [5] T. Iwasaki, Y. Miyamoto, T. Taniguchi, P. Siyushev, M.H. Metsch, F. Jelezko, and M. Hatano, Ame. Rev. Lett. **119**, 253601 (2017).
- [6] B. T. Branson, P. S. Beauchamp, J. C. Beam, C. M. Lukehart, and J.L Davidson, Ame.Chem.Soc **7**, 3183 (2013).
- [7] V. N. Mochalin, and Y. Gogotsi, Ame.Chem.Soc, **131**, 4594 (2009).
- [8] A. Brras, S. Szunerrits, L. Marcon, N. M. Dupont, and R. Boukherroub, Ame.Chem.Soc, **16**, 13168 (2010).
- [9] B. R. Smith, D. W. Inglis, B. Sandes, J. R. Rabeau, A. V. Zvyagin, D. Gruber, C. J. Nobel, R. Vogel, E. Osawa, and T. Plakhotnik, Small **5**, 1649 (2009).
- [10] 小松直樹、“表面化学”, (J-STAGE, **30**, 2009).
- [11] H. Huang H. Huang, E. Pierstoff, E. Osawa, and D. Ho, Nano.Lett, **7**, 3305 (2007).
- [12] A. M. Schrand, H. Huang, C. Carlson, J. J. Schlager, E. Osawa, S. M. Hussain, and L. Dai, Phys.Chem.Lett, **111**, 2 (2007).

第5章 光重合性ナノ微粒子-ポリマー コンポジットにおける光重合性反応過 程とホログラフィック格子形成過程

5.1. 概要

本章では、ホログラフィック記録材料である光重合性ナノ微粒子-ポリマーコンポジット(NPC)について述べる。NPCは通常、ナノ微粒子、光重合性モノマー、光重合開始剤、増感剤などから構成される[1,2]。NPCにホログラフィック干渉露光を行うと、光重合開始剤がモノマーの光重合を連鎖的に発生させ、それによってモノマーの化学ポテンシャルの減少による拡散が進むことで、干渉縞の光強度分布に対応した屈折率分布が形成され、位相型ホログラフィック格子を形成することができる。このようなNPCを用いたホログラフィック記録原理として、まず、光重合の種類と本実験で用いた光重合性ナノ微粒子-ポリマーコンポジットの光重合過程を中心に述べる。

5.2. 種々の光重合反応

分子量がおよそ 10^4 以上の物質を高分子化合物と呼ぶ[3]。高分子化合物には無機高分子化合物と有機高分子化合物の2種類があるが、後者の種類の方が圧倒的に多いため、通常高分子化合物は有機高分子化合物を指すことが多い。高分子化合物を合成するとき、用いる低分子量の物質を単量体(モノマー)といい、生成した高分子化合物を重合体(ポリマー)という。モノマーが互いに結合してポリマーができる反応を重合という[4]。重合は、反応形態によって連鎖重合反応と逐次重合反応に大別される[5]。連鎖重合反応とは、まずモノマー同士が重合することで生長ラジカルを形成し、その生長ラジカルとモノマーが連鎖的に重合し、最終的に高分子量のポリマーを生成する反応である。これに対し、逐次重合反応とは、まずモノマー同士が重合することで低分子量の重合体(オリゴマー)を形成し、次にそれらオリゴマー同士が逐次的に重合し、高分子量のポリマーを生成する反応である。図 3.1 に重合の分類を示す。本論文における実験で用いたモノマーの重合反応は、連鎖重合反応のラジカル重合である。以降、この重合過程について説明する。

5.3. ラジカル連鎖光重合反応過程

ラジカルとは、不対電子を有する化学種のことである。ラジカルは光や熱などのエネルギーによって分子中の共有結合が切れることによって生じる。ラジカルは反応性に富み、他のラジカルや安定な分子と速やかに反応する。このラジカルを反応活性種とする

重合はラジカル重合反応と呼ばれる。本論文で述べるアクリレート(メタクリレート)モノマーの重合反応はこれに当たる。ラジカル重合は、開始反応、生長反応、停止反応、連鎖移動反応の4つの素反応に分けられる[7]。

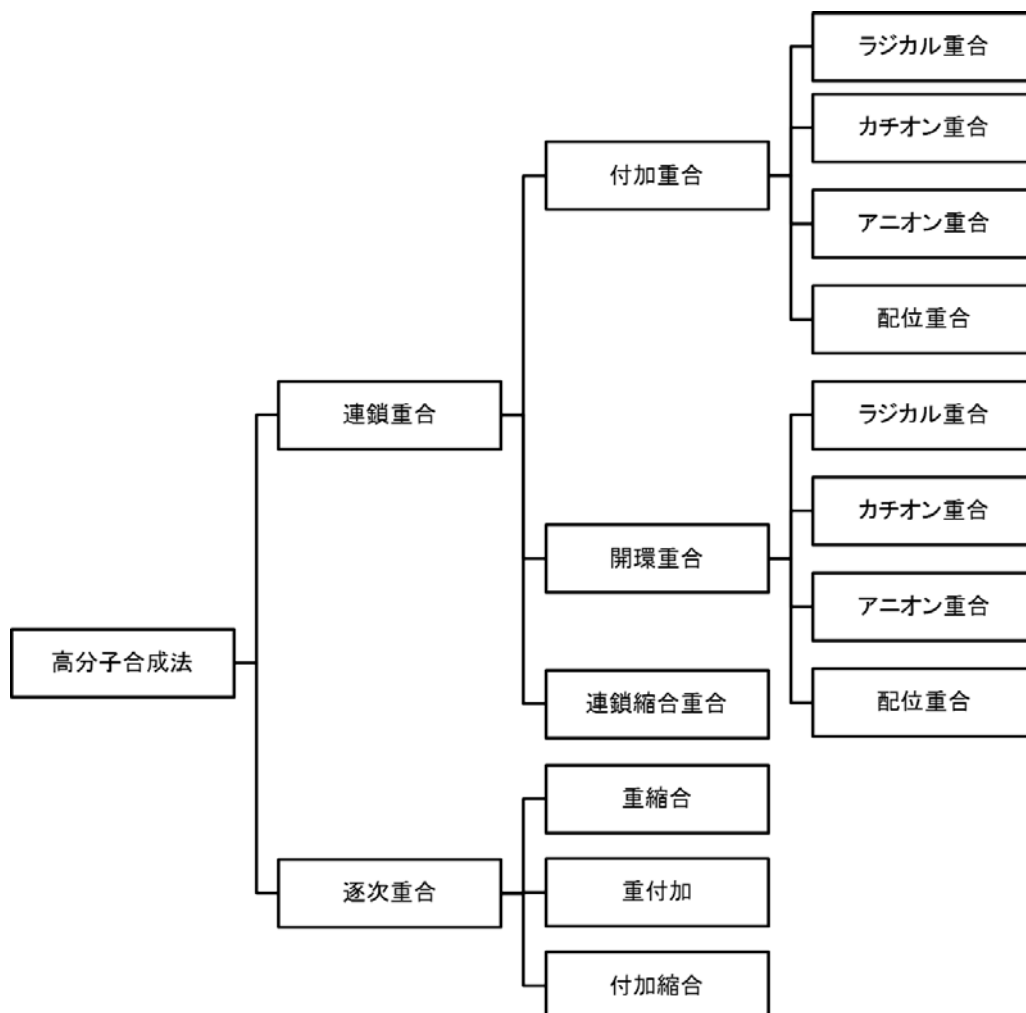


図 5.3-1 重合の分類[6]

5.3.1. 開始反応

光や熱のエネルギーにより光重合開始剤が分解され、ラジカルが生成されることによって重合が開始する。そして、生成したラジカルがモノマーと反応することによって生長ラジカルを生成する。これを開始反応と呼び、重合開始剤を I 、一次ラジカルを $R\cdot$ 、モノマーを M とすると、開始反応は以下の反応式で表される。



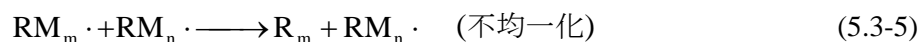
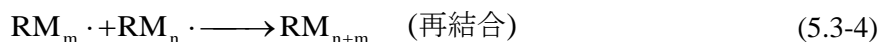
5.3.2. 生長反応

生長反応は、開始反応によって生成した生長ラジカル $RM\cdot$ が次々に他のモノマーと反応し、その分子量を増やしていく反応である。生長反応は以下の反応式で表される。



5.3.3. 停止反応

停止反応は、生長ポリマーラジカルが安定な結合を持ったポリマーに変化する反応である。2分子の生長ポリマーラジカル同士の反応で行われる2分子停止反応であり、再結合と不均一化の2つの機構がある。再結合と不均一化による停止反応は以下の反応式で表される。



ここで、再結合は分解の逆反応であり、不飽和電子が互いに共有されて新しい結合が作られて1つの高分子になる。一方で、不均一化は1つのポリマーラジカルから水素ラジカル $H\cdot$ が引き抜かれて他のポリマーラジカルと結合する反応であり、不飽和末端を持つポリマーと飽和末端を持つポリマーの2分子が生成される。

5.3.4. 連鎖移動反応

連鎖移動反応とは、生長ラジカルが不活性化するもう1つの要因であり、生長ラジカルが周囲に存在する化合物から水素を引き抜く反応である。生長ラジカルに水素が引き抜かれた化合物は新たに重合を開始する。連鎖移動反応が起こった場合、生成するポリマーの分子量は低下する。連鎖移動反応は以下の反応式で表される。



5.4. ホログラフィック格子形成過程

ナノ微粒子ポリマー-コンポジットは、モノマー中に光に不活性な無機または有機ナノ微粒子を分散させたフォトポリマーである。ナノ微粒子-ポリマーコンポジットにホログラフィック干渉露光を行うと、干渉縞明部ではモノマーが重合してポリマーが生成される。すると、明部においてモノマーの濃度が下がるため、モノマーは暗部から明部に拡散する。これにより、拡散してきたモノマーが明部で重合し、さらに暗部と明部での濃度差が生じる。一方で、明部に存在していたナノ微粒子は、モノマーのポリマー化に伴い化学ポテンシャルの勾配が生じるため、暗部に拡散する。最終的に、明部にはポリマーが、暗部にはナノ微粒子が空間的に分離されて存在することになる。これによって、配列したポリマーとナノ微粒子の屈折率変調が形成され、定常的なホログラフィック格子を記録することができる。図 5.4-1 にナノ微粒子-ポリマーコンポジットのホログラフィック記録過程を示す。

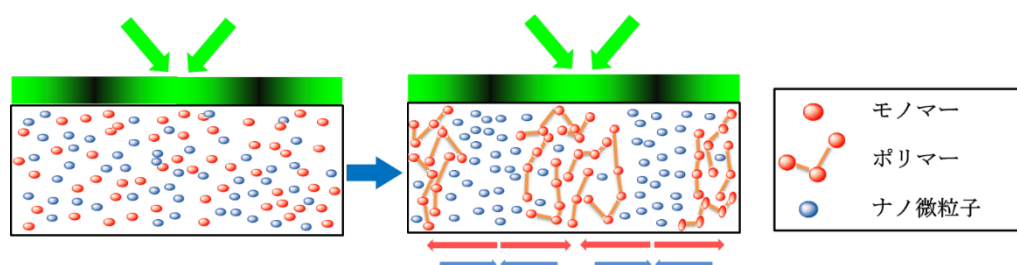


図 5.4-1 ナノ微粒子-ポリマーコンポジットのホログラフィック記録過程

参考文献

- [1] 久保田敏弘、“ホログラフィ入門”,(朝倉書店, 2010).
- [2] 角岡正弘, 白井正充 著, “高分子の架橋と分解”, (技術情報センター, 2004).
- [3] 妹尾学 他著, “基礎高分子科学”, (共立出版, 2000).
- [4] 卜部吉庸, “化学の新研究”, (三省, 2013).
- [5] 高分子学会 編 “高分子化学の基礎”, (東京化学同人, 1994).
- [6] 高分子学会 編, “基礎高分子科学”, (東京化学同人, 2006).
- [7] 萩野一善 他著, “高分子化学・基礎と応用”, (東京化学同人, 1998).

第6章 光重合性ナノダイヤモンド-ポリマー コンポジットの光重合特性

6.1. 概要

ナノ微粒子-ポリマーコンポジットの重合過程におけるモノマーの重合変換率 (conversion)、重合速度(R_p)やゲル化点はホログラフィック格子形成や重合収縮に大きく影響を与える為、目的とするホログラフィック格子を適切に設計する上で光重合特性を究明することは非常に重要である。なぜなら、第 5.4 節で述べたように、ホログラフィック格子を形成するには、初めに明部でのモノマーが開始剤によってポリマーに重合し、明部と暗部での化学ポテンシャル勾配を生じさせる必要があるからである。また、重合速度が非常に速すぎると、ナノ微粒子が相互拡散する前に、ポリマーに捕獲されてしまい、相互拡散が上手く行われない可能性が生じてしまう。従って、本論文の目的とするナノダイヤモンド分散コンポジット中にホログラフィック格子を実現するには、ポリマーの重合を出来るだけ促進させ、且つポリマーの重合速度を遅延させることが望ましい。本節では Photo-Differential scanning calorimetry(photo-DSC)を用い、様々なナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットの緑色波長域における光重合特性を究明したので、その結果について述べる。

6.2. 構成材料

6.2.1. アクリレートモノマー

本実験で用いた架橋モノマーは、3 官能ペンタエリスリトール(トリ/テトラ)アクリレートモノマー (Tri/tetrapentaerythritol acrylate、通称 PETIA), (ダイセル-オルネクス)を使用した。この架橋モノマーが持つ官能基は、後に示すナノダイヤ分散液との親和性に優れ、均一に混合することが出来る。図 6.2-1 にその構造式、表 6.2-1 にその物性値をそれぞれ示す。

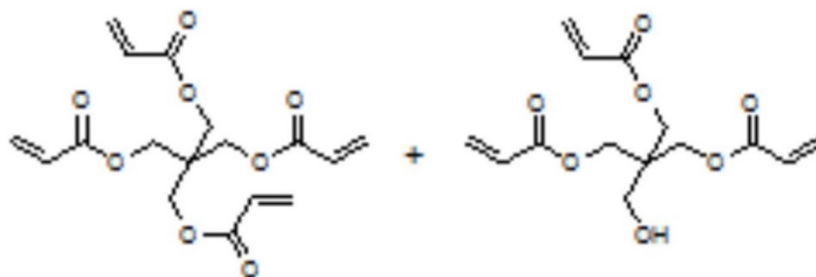


図 6.2-1 PETIA 構造式

表 6.2-1 PETIA 物性値[1]

粘度(mPa・s)@25°C	密度(g/cm ³)	屈折率@589nm
1100	1.18	1.487

6.2.2. イオン液体モノマー

本実験では、ナノ微粒子の均一分散を改善してホログラフィック露光時の相互拡散を促進するために一官能イオン液体モノマーである MOETMA-TFSI (MOE-200T パイオトレック製)を PETIA とともに用いてブレントモノマーとした。図 6.2-2 にその構造式、表 6.2-2 にその物性値をそれぞれ示す。

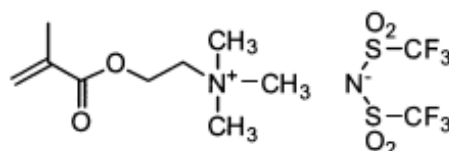


図 6.2-2 MOE-200T 構造式

表 6.2-2 MOE-200T の物性値[2]

粘度(mPa・s)@25°C	密度(g/cm ³)	屈折率@589nm
477	1.45	1.43

6.2.3. ナノダイヤモンド

ナノ微粒子には図 6.2-3 のようにメチルイソブチルケトン(MIBK)中に分散された平均コア粒径 5nm の表面修飾ナノダイヤモンド微粒子(ダイセル)を用いた。4 章で述べたように、コア部分のナノダイヤモンド表面に高密度なアクリル基をもつ表面処理が施されていて、これによってモノマーへの一様分散が可能になっている。図 6.2-4 に本実験で使用した MIBK 分散アクリル修飾ナノダイヤモンド溶液と図 6.2-5 にナノダイヤモンドの TEM 像、表 6.2-3 に物性値をそれぞれ示す。

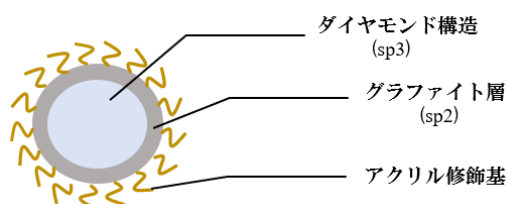


図 6.2-3 ナノダイヤモンド微粒子の構造

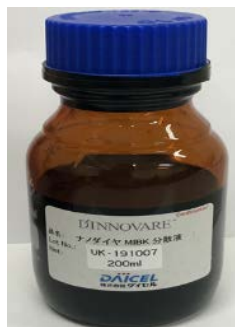


図 6.2-4 アクリル修飾 ND ゾル

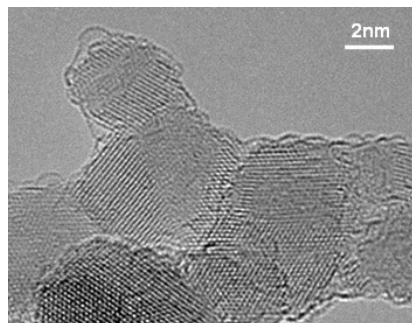


図 6.2-5 ND 微粒子の TEM 像

表 6.2-3 アクリル修飾したナノダイヤモンドの物性値.

密度(g/cm ³)	屈折率@589nm
3.10	1.942

6.2.4. 光重合開始剤

緑色に光感度を有する光重合開始剤として Irgacure784(BASF)を用いた。その構造式を図 6.2-4、その物性値を表 6.2-4 にそれぞれ示す。また重合開始剤として Irgacure 784 を PETIA と MOE-200T を 1;1(重量比)で配合させたブレンドモノマーに 4wt.% と 20wt.% それぞれ分散した溶液の吸収スペクトルを図 6.2-5 に示す。

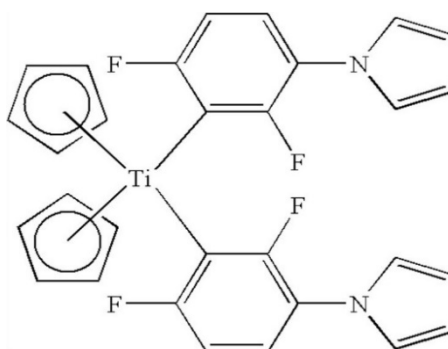


図 6.2-4 Irgacure784 の構造式.

表 6.2-4 Irgacure784 の物性値.

物質	密度(g/cm ³)	屈折率@589nm
Irgacure784	1.4	1.7601

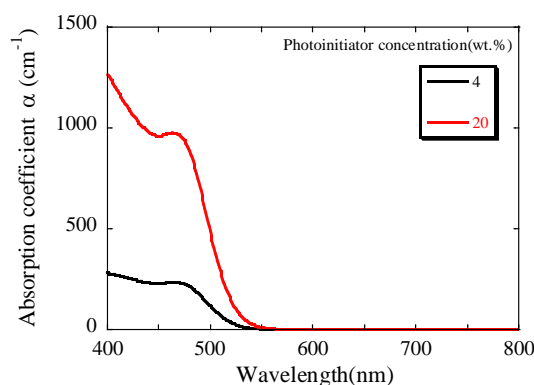


図 6.2-5 Irgacure 784 の光吸収スペクトル

図 6.2-5 に PETIA と MOE-200T を同じ重量で配合したブレンドモノマーに Irgacure784 を 4 と 20wt.% 添加した時の吸収スペクトルを示す。この重合開始剤は波長 550 nm 付近まで光吸収を持つため、本論文で用いる波長 532 nm での重合開始剤として用いることができる。

6.3. 実験試料の作製方法

前節で示した試料を用いて、表 6.2-5 に示すように PETIA と MOE-200T の配合比を変化させたブレンドモノマーに、ND 添加濃度やモノマーに対する開始剤添加濃度を定量的に変化させて添加した NPC の光重合測定を行った。

表 6.3-1 光重合特性に用いた NPC の組成比

(a) モノマー配合比依存性

PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	Irgacure784 (wt.%)		PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	Irgacure784 (wt.%)
1:0	15	4		1:0	15	20
3:1	15	4		3:1	15	20
3:2	15	4		3:2	15	20
1:1	15	4		1:1	15	20
2:3	15	4		2:3	15	20
1:3	15	4		1:3	15	20
0:1	15	4		0:1	15	20

(b) ナノダイヤモンド分散濃度依存性

PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	Irgacure784 (wt.%)		PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	Irgacure784 (wt.%)
1:1	5	4		1:1	5	20
1:1	10	4		1:1	10	20
1:1	15	4		1:1	15	20
1:1	20	4		1:1	20	20

(c) 開始剤添加濃度依存性

PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	Irgacure784 (wt.%)		PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	Irgacure784 (wt.%)
1:1	0	2		1:1	15	2
1:1	0	8		1:1	15	8
1:1	0	14		1:1	15	14
1:1	0	20		1:1	15	20
1:1	0	26		1:1	15	26
1:1	0	30		1:1	15	30

(d) 記録光強度依存性

PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	Irgacure784 (wt.%)
1:1	15	20

以下に試料作成手順について図 6.3-2 とともに説明する。

- (1) Irgacure784 をストローで電子天秤(ATX84, 島津製作所)に乗せた薬包紙に必要量移し、それを小バイアルに移してから、MIBKを Irgacure784 の重量の約 10 倍入れ(MIBK の重量に対して Irgacure784 はその約 1/10 の重量で溶けるため)、さらに遊星回転式攪拌機(Axis マゼキーC-30, 大洋技研)を用いて回転数 10rpm 程度で約 20 分間攪

- 拌させ、Irgacure784 を MIBK に溶解させる。
- (2) 大バイアルに MIBK 分散アクリル修飾 ND 溶液、架橋モノマーである PETIA、イオン液体モノマーである MOE を計量して滴下し、これを同じく遊星回転式攪拌機を用いて回転数 10rpm 程度で約 10 分間攪拌させる。さらに(1)で作製した Irgacure784 溶解液を滴下する。
 - (3) 再び遊星回転式攪拌機を用いて回転数 10rpm 程度で約 20 分間攪拌する。
 - (4) 蓋を開けた状態の大バイアルをバキュームオープン(AVO-250, ASONE)に投入し、60～70° で 4 時間程度加熱しながら溶剤である MIBK を揮発させる。
 - (5) 完成した溶液をオープンから取り出し、室温程度になるまで光が照射しないよう密閉した箱の中で静置する。最後に DSC 測定用パンにガラスピペットの先端にサンプルを少量付着させ、パンに擦り付けるようにパン底にサンプルを投入する。

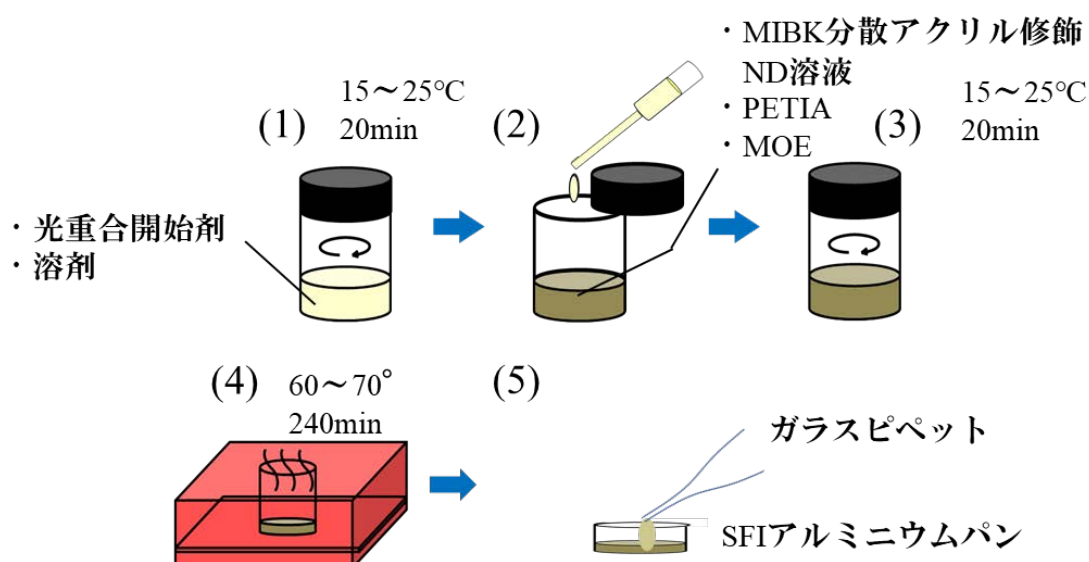


図 6.3-2 光重合特性測定用試料作製手順

6.4. Photo-DSC による光重合特性測定と反応諸定数の抽出

光導入型 photo-DSC (Q200, TA インストルメント) と、ホログラフィック記録時と同条件の定温下での測定を必要とするため、冷却装置 (RCS90, TA インストルメント) を用いた。図 6.4-1 に photo-DSC の写真と測定の概略図を示す。これらを用いることにより試料温度 25°Cでの光重合特性を測定した。試料容器には、液体試料がパンの底面に均一に拡がりやすい加工がされている SFI アルミニウムパン (TA インストルメント) を用いた。実験用サンプルは ND ナノ微粒子分散-ポリマーコンポジットの混合溶液をパスツールピペットを用いてアルミパンに滴下した。試料重量は重合レートに大きく影響するため、滴下する試料重量は $1.5 \pm 0.5 \text{ mg}$ に調整した。試料室はラジカル酸素阻害を抑制するために露光開始前に 5 分間窒素ガスで充填させた。窒素ガスの流量

は短時間で試料室を充填させるため、50ml/min とした。光重合には 200W 水銀キセノンランプ（UVF-204S, 三永電機製作所）を用いた。図 6.4-2 に光源の放射波長域を示す。緑色波長領域での光重合特性について評価を行うために 532 nm のバンドパスフィルターを用いた。



図 6.4-1 photo-DSC の写真(左)とサンプル室の概観(右)

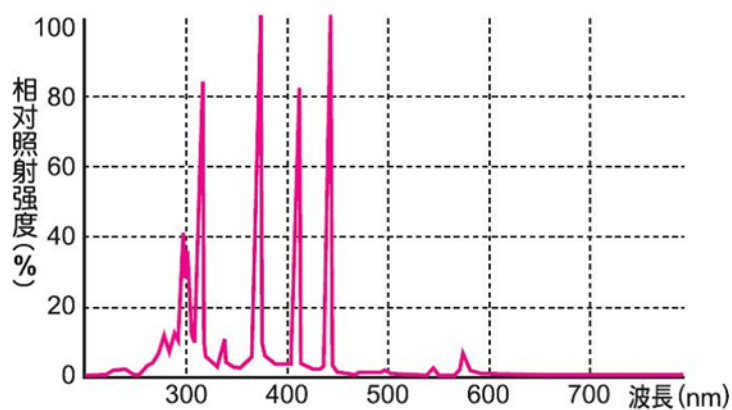


図 6.4-2 水銀キセノンランプの放射波長域

Conversion の定義は、アクリレートモノマーのように、モノマー1mol 当りの発熱量 ($\Delta H = 78-86 \text{ KJ/mol}$ [3,4])が既知であるので、本実験では $\Delta H = 80 \text{ KJ/mol}$ として、photo-DSC から直接 Conversion を算出することができる。photo-DSC を用いた Conversion ($\alpha(t)$)の抽出方法は以下の式で定義できる[5]。

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H(\infty)} \quad (6.4-6.4-1)$$

ここで、 $\Delta H(t)$ はPhoto-DSC の測定値である熱流量: $dH/dt \text{ (Js}^{-1}\text{)}$ の 0 ~ t までの積分値、 $\Delta H(\infty)$ は試料が完全に反応した総発熱量を示す。 $\Delta H(\infty)$ は滴下したサンプル中に含まれるモノマーの2重結合の総和から以下のように求められる。

$$\Delta H(\infty) = \sum_i f_i m_i \Delta H \quad (6.4-6.4-2)$$

ここで f_i は i 番目のモノマーの 1 分子当りの総二重結合数、 m_i は i 番目のモノマーのモル数 (mol)をそれぞれ表している。よって、式(6.3-1)に、式(6.3-2)を代入すると、式(6.3-1)は以下のように書き直せる。

$$\alpha(t) = \frac{\Delta H(t)}{\sum_i f_i m_i \Delta H} \quad (6.4-6.4-3)$$

式(6.3-3)から、Conversion: $\alpha(t)$ は試料が完全に反応する総発熱量と、ある時間 t までに発生した発熱量の比を算出することにより、どれだけ重合が進行したかを示すものである。また、単位時間あたりの重合変換率を示す重合レート(Polymerization rate) $R_p(t)$ は、上式の $\alpha(t)$ を時間微分することで以下の式で表す。

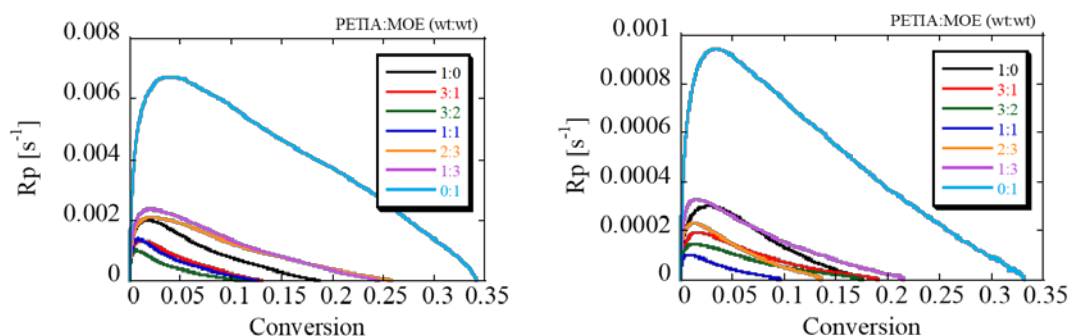
$$R_p(t) = \frac{d\alpha(t)}{dt} = \frac{dH(t)}{dt} \frac{1}{\sum_i f_i m_i \Delta H} \quad (6.4-6.4-4)$$

以上から、Photo-DSC を用いて $\alpha(t)$ と $R_p(t)$ を測定することにより、ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットの光重合特性について評価した。

6.5. 重合変換率及び重合レートの各依存性

6.5.1. モノマー配合比依存性

図 6.5-1 に DSC で測定した PETIA と MOE-200T を種々の重量比で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 をモノマー総重量比 4 及び 20wt.%になるように添加させた NPC の重合変換率と重合レートのパラメトリックプロットと、最大重合レート及び最終重合変換率のモノマー配合比依存性を示す。露光波長は 532nm で露光強度はホログラフィック記録時に高い $\Delta f(\Delta n_{\text{sat}})$ が得られた 75mW/cm² と 1mW/cm² とした。



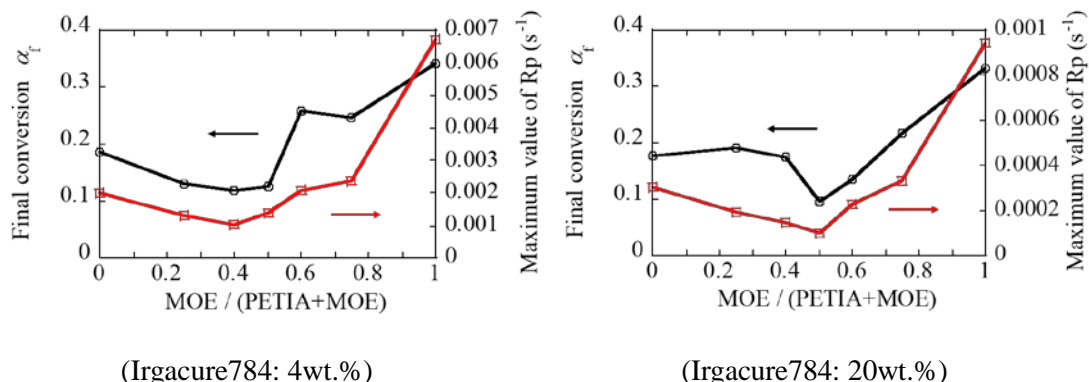


図 6.5-1 NPC の重合変換率と重合レートのモノマー配合比依存性
(露光波長: 532nm、露光強度: 75 mW/cm²(@4wt.%), 1mW/cm²(@20wt.%))

図 6.5-1 から、Irgacure784 添加濃度に依存せず、モノマー配合比 0～0.5 では α_f 及び R_p^{max} が減少するのに対して、0.5～1.0 まで添加させると、逆に増加する結果が得られた。これは、アクリレートモノマーである PETIA が架橋的に重合するのに対して、単官能モノマーである MOE-200T の添加量が増えたことにより、モノマーに含まれる二重結合が減少したこと α_f が減少したと考えられる。さらに、MOE-200T の添加により、架橋的に進む PETIA の重合が阻害されることにより、 R_p^{max} が減少したことからも考察できる。さらに、0.5～1.0 まで添加させると、PETIA の割合が減少したことで発生する総熱量は大きく減少する。それによって、PETIA による重合よりも MOE-200T の重合が支配的になり、PETIA の架橋によって阻害される MOE-200T の重合が促進されたためと考えられる。しかし、PETIA が減少するとホログラフィック格子明部での架橋ポリマーの体積が減少し、ホログラフィック格子の安定性が減少すると考えられる。これは、ホログラフィック記録後に一度ナノ微粒子とモノマーの相互拡散が生じたとしても、時間経過と共に再びナノ微粒子が明部に拡散してしまうことが考えられるためである。

6.5.2. ナノダイヤモンド分散濃度依存性

図 6.5-2 に DSC で測定した PETIA と MOE-200T を同じ重量比で配合したブレンドモノマーに、Irgacure784 をモノマー総重量比 4 及び 20wt.% になるように添加させ、ND を種々の濃度で添加した NPC の重合変換率と重合レートのパラメトリックプロットと、最大重合レート及び最終重合変換率のモノマー配合比依存性を示す。露光波長は 532nm で露光強度はホログラフィック記録時に高い Δf (Δn_{sat}) が得られた 75mW/cm² と 1mW/cm² とした。

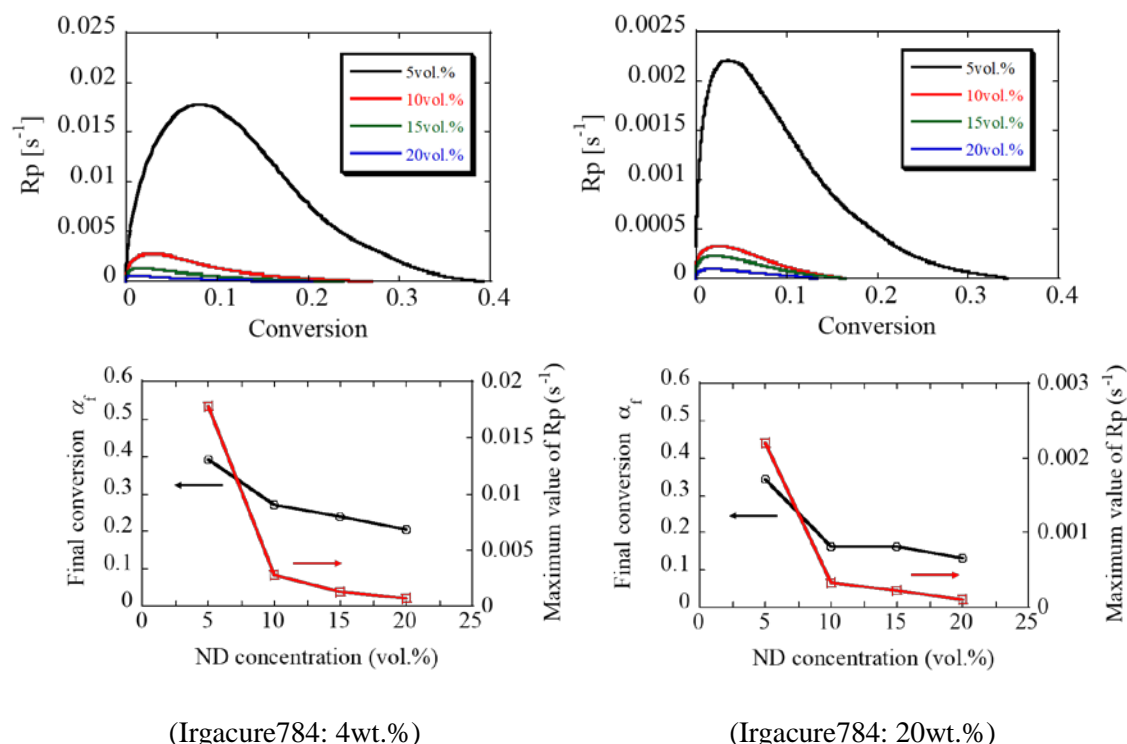


図 6.5-2 NPC の重合変換率と重合レートの ND 添加濃度依存性
(露光波長: 532nm、露光強度: 75 mW/cm²(@4wt.%), 1mW/cm²(@20wt.%))

図 6.5-2 から Irgacure784 を 4wt.% 添加時において、ND 添加濃度が増加するにつれて α_f と R_p^{max} が共に減少する傾向が得られた。これは、重合に関与しない ND ナノ微粒子の添加濃度が増加することで、モノマーの重合が阻害されたことが原因として考えられる。特に α_f は ND 20vol.% 添加した場合は、ND 5vol.% 添加した時に比べて、0.4 から 0.2 程度まで約半分に減少していることから分かる。しかし、中性子回折を目的とするホログラフィック格子において、中性子回折に寄与する ND はなるべく多く添加する方が望ましい。

また Irgacure784 を 20wt.% 添加時において、ND 添加濃度が増加するにつれて α_f と R_p^{max} が共に減少する傾向が得られた。これは、Irgacure784 を 4wt.%、露光強度 75mW/cm² の場合と同じ傾向であることが分かる。しかし、ND 添加濃度における α_f は Irgacure784 を 4wt.% 添加した場合と比較してそれぞれ減少したことが分かる。これは、Irgacure784 の添加濃度を 5 倍に増加させたことで、重合反応に関与せず不純物としての Irgacure784 が生じてしまったために、重合を阻害したためであると考えられる。逆に、各 ND 添加濃度における R_p^{max} は露光強度を 75 mW/cm² から 1 mW/cm² に減少させたにも関わらず増加した結果が得られた。これは、Irgacure784 添加濃度が 5 倍に増加したことで、モノマ

ーに分散される Irgacure784 の濃度が増加し、架橋が生じやすくなったと考えられる。いずれにせよ、 α_f の値は依然低い値を示しており、ND 添加濃度をなるべく増加させた上で、 α_f をより増加させる必要があることが分かった。

6.5.3. 開始剤添加濃度依存性

図 6.5-3 に DSC で測定した PETIA と MOE-200T を同じ重量で配合したブレンドモノマーに、ND を 0 と 15vol.%、Irgacure784 を種々の濃度で添加させた NPC の重合変換率と重合レートのパラメトリックプロットと、最大重合レート及び最終重合変換率の開始剤添加濃度依存性を示す。露光波長は 532nm で露光強度はホログラフィック記録時に高い Δf (Δn_{sat}) が得られた 5mW/cm² とした

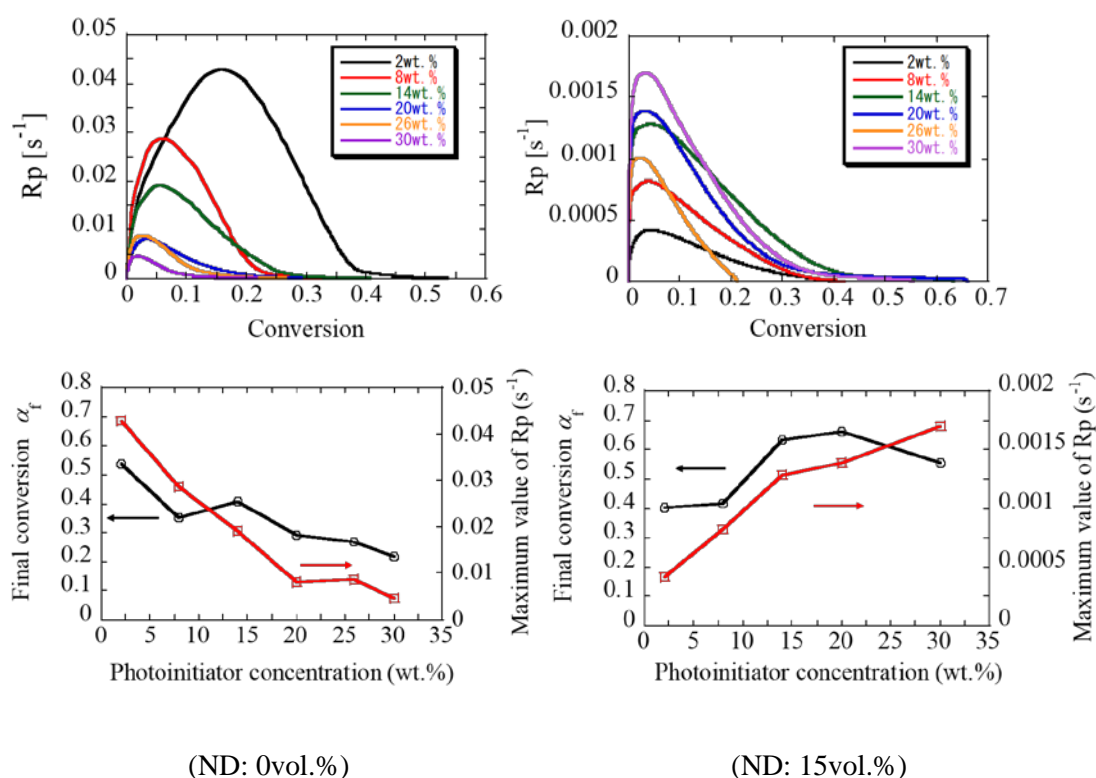


図 6.5-3 NPC の重合変換率と重合レート of 開始剤添加濃度依存性
(露光波長: 532nm、露光強度: 5 mW/cm²)

図 6.5-3 から ND 無添加時において、Irgacure784 の添加濃度が 2~8wt.% に増加すると、 α_f は約 0.58~0.38 まで減少し、さらに 14wt.% まで増加すると、 α_f は逆に 0.38~0.4 程度まで微増し、さらに添加濃度を 30wt.% まで増加させる α_f は 0.2 程度まで減少する結果が得られた。傾向としては、Irgacure784 の添加濃度が増加するにつれて、 α_f 及び R_p^{max} が減少する結果が得られた。Irgacure784 を 4wt.% 添加した場合と 30wt.% 添加した場合の

α_f と R_p^{max} を比較すると、0.58～0.2 程度まで約 65%と大幅に減少し、また R_p^{max} は 0.042～0.003 程度まで約 93%も減少したことが分かる。この原因としては、Irgacure784 の添加濃度が増加するにつれて、重合反応に関与せず不純物としての残存する Irgacure784 も増加したためであると考えられる。これによって、重合反応が阻害されることにより、 R_p^{max} も減少したと考えられる。このことから、重合反応を促進させるために開始剤添加濃度を増加させても、ND 無添加では必ずしも α_f が増加するとは限らないことが分かった。しかし、Irgacure784 の添加濃度を 8～14wt.%まで増加させると、 α_f は 0.38～0.4 程度まで微増したことから、各 NPC の配合における開始剤添加濃度には、 α_f を最大化させる最適値があるのではないかと予測できる。故に次の ND を添加した場合についての結果を述べる。

図 6.4-10 から ND を 15vol.%添加時において、Irgacure784 の添加濃度を 2～20wt.%まで増加させると α_f は 0.4～0.65 程度まで約 1.6 倍増加し、逆に 20～30wt.%までさらに増加させると、 α_f は 0.65～0.55 程度まで約 15%減少する結果が得られた。故に、ND で 15vol.%添加させた場合では、ND 無添加と異なり、 α_f を最大にする Irgacure784 添加濃度の最適値が存在することが分かった。この原因としては、ND 無添加の場合と異なり、ND が 15vol.%添加させたことで、ND が重合を阻害する働きをしたため、最適な Irgacure784 の添加濃度が存在したためであると考えられる。ND 15vol.%添加した場合では、ND が重合を阻害し、また NPC 中に占める架橋モノマーの体積割合が減少し、ND 無添加と比べて重合が進行しにくくなっていると考えられる。故に、Irgacure784 の添加濃度が低いと、モノマー中に分散されている開始剤の光重合が進行しにいため、Irgacure784 の添加濃度が 2～20wt.%まで増加させると、 α_f も増加したと考えられる。これは、Irgacure784 の添加濃度が増加するにつれて、 R_p^{max} も増加する傾向からもいえる。しかし、Irgacure784 の添加濃度が増加しすぎると、やはり重合反応に関与せず不純物としての残存する Irgacure784 も増加してしまうので、Irgacure784 の添加濃度を 20～30wt.%させると、 α_f も減少したと考えられる。従って、ND 15vol.%添加した場合では、 α_f を最大にする Irgacure784 の添加濃度は 20wt.%であることが分かり、これまでで最も高い $\alpha_f \approx 0.65$ 程度を達成した。

6.5.4. 重合光強度依存性

図 6.5-3 に DSC で測定した PETIA と MOE-200T を同じ重量で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 をモノマー総重量比 20wt.%になるように添加させた NPC の重合変換率と重合レートのパラメトリックプロットと、最大重合レート及び最終重合変換率の記録光強度依存性を示す。

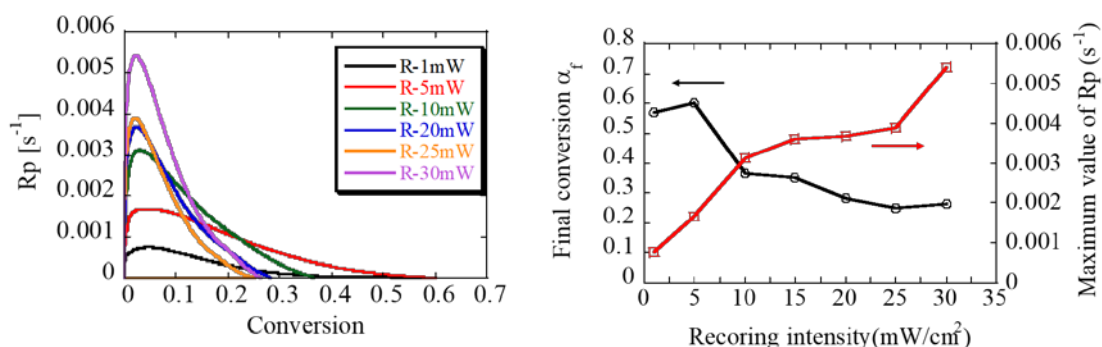


図 6.5-4 NPC の重合変換率と重合レート of 記録光強度依存性
(露光波長: 532nm)

図 6.5-4 から重合光強度を 1～5mW まで増加させると、 α_f は 0.58～0.60 まで微増し、さらに 5～30mW/cm² まで増加させると、 α_f は 0.60～0.30 程度まで半減する結果が得られた。また R_p^{max} に関しては、重合光強度が増加するにつれて増加する傾向が得られた。故に、記録光強度を減少させることによって α_f を増加させ、重合反応を促進できることが分かった。この原因として、記録光強度を低下させたことによって、モノマーがポリマー化する架橋反応が遅延したことにより、重合反応が促進されたことが原因として考えられる。架橋反応が早いと、モノマーが重合したポリマーに捕獲され、重合しにくいモノマーが残存する可能性があり、これによって最終的に重合できないモノマーが増加してしまうと考えられる。架橋反応の最大速度は R_p^{max} で示しているが、記録光強度と R_p^{max} の関係は、化学反応速度論から以下の式で導くことができる[付録 D 参照]。

$$R_p = k_p \sqrt{\frac{2\Phi I}{k_t}} = a\sqrt{I}, \quad a = k_p \sqrt{\frac{2\Phi}{k_t}} \quad (6.5-6.5-1)$$

ここで、 k_p 及び k_t はそれぞれ成長速度定数及び停止速度定数、 Φ は開始剤の量子収率、 I は露光強度である。故に、 R_p^{max} は露光強度の平方根に比例することが分かる。

図 6.5-5 に、各記録光強度における R_p^{max} の測定点をプロットし、式(6.5-1)を用いてフィッティングした結果を示す。

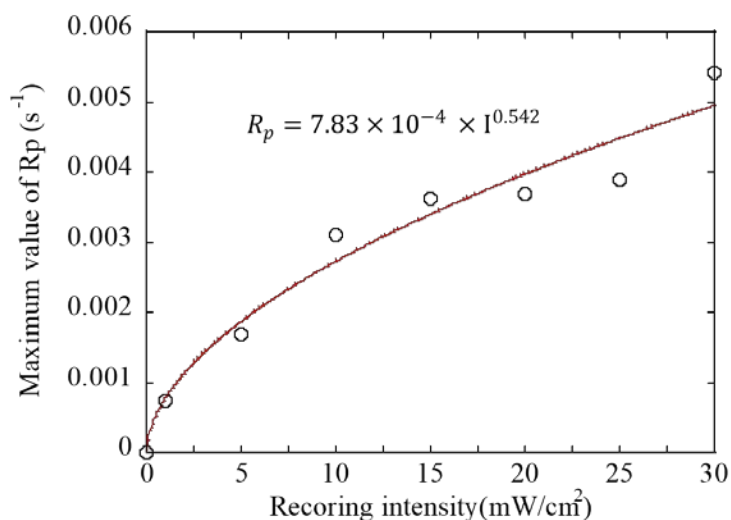


図 6.5-5 最大重合レートの記録光強度依存性とフィッティング結果

図 6.5-5 の結果からフィッティングして得られた関数の記録光強度の指数は約 0.5 に近いことから、実験的にも R_p^{max} は露光強度の平方根に比例した傾向を示すことが分かった。故に、 α_f を増加させ且つ R_p^{max} を減少させるには、記録光強度が低いほうが望ましいことが考えられる。

6.5.5. ゲル化点及びゲル化時間の各種依存性

ゲル化点を重合過程において重合速度が最大値となるタイミングと定義すると、これは重合レートが最大となったタイミングにおける重合変換率に相当する。従って、ゲル化点は、前節に掲載した図 6.5-1 から図 6.5-4 の重合変換率と重合レートのパラメトリックプロットにおけるピーク値の横軸の値である。またゲル化時間は、サンプルに重合光を照射後、重合レートが最大になるまでの経過時間に相当する。以下にゲル化点およびゲル化時間の各依存性を示す。

(a)モノマー配合比依存性

図 6.5-6 に PETIA と MOE-200T を種々の重量比で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 をモノマー総重量比 4 及び 20wt.% になるように添加させた NPC におけるゲル化点およびゲル化時間のモノマー配合比依存性を示す。露光波長は 532 nm、重合光強度は 75mW/cm² と 1mW/cm² とした。図 6.5-6 から、各開始剤添加濃度において、ゲル化点を極小化するモノマー配合比依存性が存在することが分かった。また、開始剤添加濃度 4wt.% 添加時において、ゲル化時間はモノマー配合比に依存せず 10 秒程

度であるのに対して、開始剤添加濃度 20wt.% 添加時では、MOE の添加濃度が増加するにつれてゲル化時間の早期化が見られた。

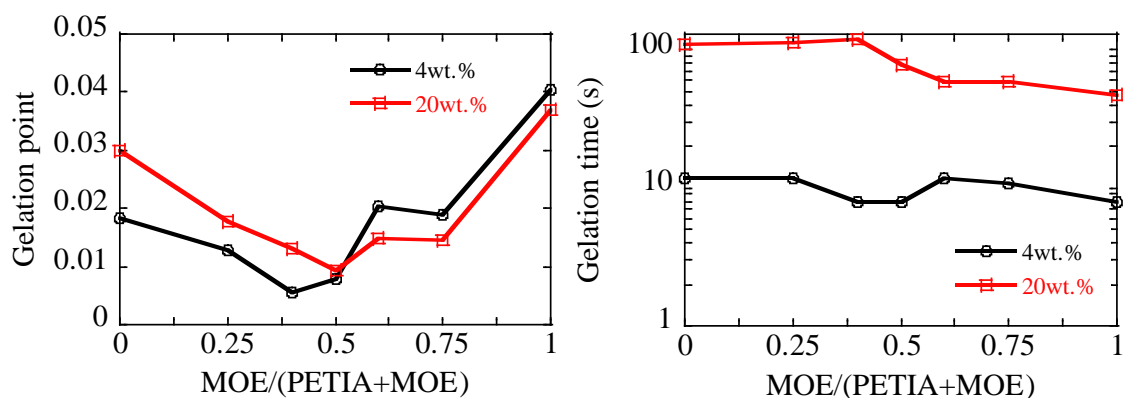


図 6.5-6 ゲル化点 (左) とゲル化時間 (右) のモノマー配合比依存性 (ND: 15 vol.%、露光波長: 532 nm、露光強度: 75 mW/cm²(@4wt.%), 1mW/cm²(@20wt.%))

(b) ナノダイヤモンド分散濃度依存性

図 6.5-7 に PETIA と MOE-200T を同じ重量で配合したブレンドモノマーに、Irgacure784 をモノマー総重量比 4 及び 20wt.% になるように添加させ、ND を種々の濃度で添加した NPC におけるゲル化点およびゲル化時間のナノダイヤモンド分散濃度依存性を示す。露光波長は 532 nm、重合光強度は 75mW/cm² と 1mW/cm² とした。図 6.5-7 から、各開始剤添加濃度において ND 添加濃度が増加するにつれて、ゲル化点が減少することが分かった。これは、重合に関与しない ND 添加濃度が増加したことにより、重合が阻害されたことが考えられる。また、ゲル化時間は開始剤添加濃度 4wt.% 添加時において、ND 添加濃度が増加するにつれて僅かに遅延するのに対して、開始剤添加濃度 20wt.% 添加時においては、大きく遅延する傾向が見られた。

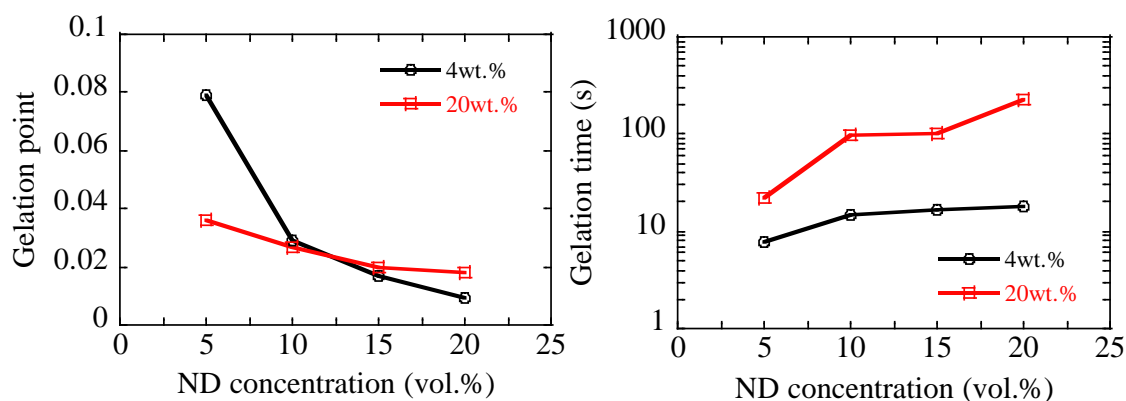


図 6.5-7 ゲル化点 (左) とゲル化時間 (右) の ND 添加濃度依存性 (PETIA:MOE=1:1 in wt.%、露光波長: 532 nm、露光強度: 75 mW/cm²(@4wt.%), 1mW/cm²(@20wt.%))

(c)開始剤添加濃度依存性

図 6.5-8 に PETIA と MOE-200T を同じ重量で配合したブレンドモノマーに、ND を 0 と 15vol.%、Irgacure784 を種々の濃度で添加させた NPC におけるゲル化点およびゲル化時間の開始剤添加濃度依存性を示す。露光波長は 532 nm、重合光強度は 5mW/cm² とした。図 6.5-8 から、開始剤添加濃度が 2wt.% 添加時において、ND 添加濃度 0vol.% ではゲル化点が 0.17 程度であるのに対して、ND 添加濃度 15vol.% では 0.05 程度と大きく減少することが分かった。しかし、開始剤添加濃度 8~30wt.% 添加時では、ND 添加濃度に依存せず、ゲル化点はほぼ同じ値をとる傾向が見られた。また、ゲル化時間は、ND 添加濃度 0vol.% では、開始剤添加濃度の増加に伴い僅かに増加する傾向が見られたが、逆に ND 添加濃度 15vol.% では、開始剤添加濃度の増加に伴い早期化する傾向が見られた。

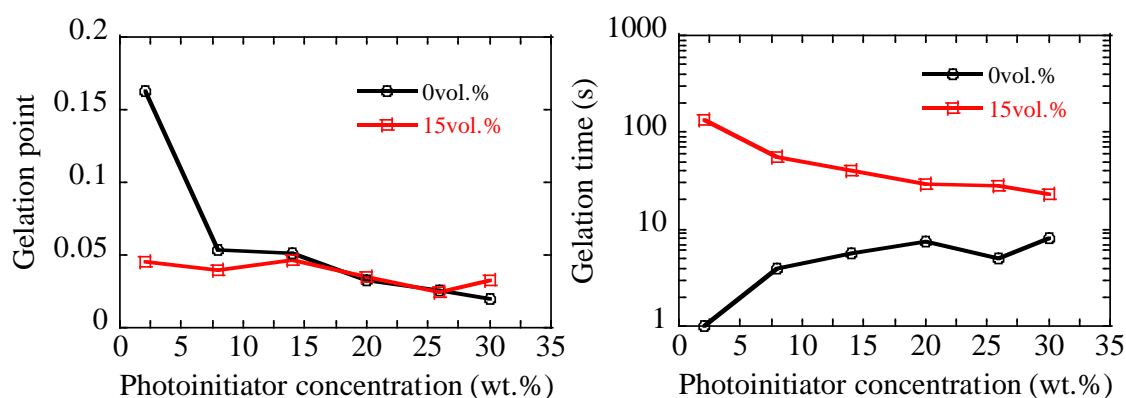


図 6.5-8 ゲル化点（左）とゲル化時間（右）の開始剤添加濃度依存
(ND: 0, 15 vol.%, PETIA:MOE=1:1 in wt.%, 露光波長: 532 nm、露光強度: 5mW/cm²)

(d)重合光強度依存性

図 6.5-9 に PETIA と MOE-200T を同じ重量で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 をモノマー総重量比 20wt.% になるように添加させた NPC におけるゲル化点およびゲル化時間の重合光強度依存性を示す。露光波長は 532 nm とした。図 6.5-9 から、重合光強度が増加するにつれてゲル化点及びゲル化時間が減少する傾向が見られた。特に、重合光強度が 1mW/cm² におけるゲル化時間は約 75 秒であるのに対して、30mW/cm² では約 5 秒と 1/15 程度に減少する。従って、ゲル化時間は重合光強度が低下すると大幅に遅延するため、ホログラフィック記録光強度が低いほうが相互拡散を促進されることができると考えられる。実際に、ゲル化点及びゲル化時間の遅延は、後述のナノダイヤモンドの体積空間変調度の増大化に関与していることを 8.1.8 節で記述する。

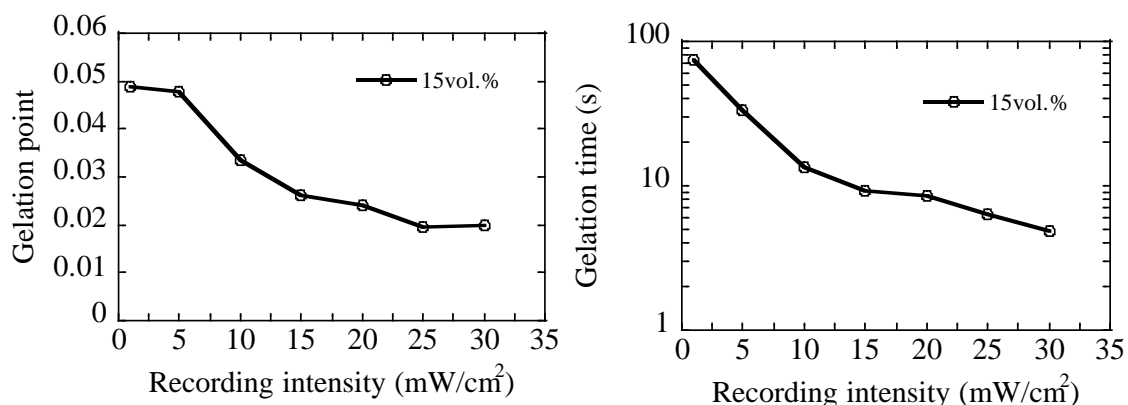


図 6.5-9 ゲル化点（左）とゲル化時間（右）の重合光強度依存性
 (ND: 15 vol.%, PETIA:MOE=1:1 in wt.%, Irgacure784: 20wt.%, 露光波長: 532 nm)

6.6. 結論

photo-DSC を用い、様々なナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットの緑色波長域における光重合特性を究明した。その結果、架橋モノマーである PETIA と単官能低粘度イオン液体モノマーである MOE-200T を 1:1(重量比)で配合したブレンドモノマーに、ND 15vol.%、開始剤である Irgacure784 を 20wt.% 添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットにおいて、露光強度 5mW/cm^2 の条件で α_f を最大で 0.65 程度まで増加させることができた。さらに、 α_f 及び R_p^{max} の記録光強度依存性の測定から、PETIA と MOE-200T を 1:1(重量比)で配合したブレンドモノマーに、ND 15vol.%、開始剤である Irgacure784 を 20wt.% 添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットにおいて、記録光強度が減少するにつれて R_p^{max} を減少し、この実験から得られた各記録光強度における R_p^{max} の測定点は、 R_p^{max} と記録光強度の理論式に非常に近い値を示すことが分かった。従って、記録光強度が $1\sim 5\text{mW/cm}^2$ と低い状態で、 α_f は 0.6 程度と比較的高い値を示すことが分かった。また、ゲル化時間は重合光強度が低下すると大幅に遅延するため、ホログラフィック記録光強度が低いほうが相互拡散を促進されることができると考えられる。ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットの緑色波長域における光重合特性の結果から、PETIA と MOE-200T を 1:1(重量比)で配合したブレンドモノマーに、ND 15vol.%、Irgacure784 を 20wt.% 添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットに記録光強度を $1\sim 5\text{mW/cm}^2$ と低い状態でホログラフィック記録を行うと、ナノ微粒子の相互拡散が促進されると考えられる。

参考文献

- [1] 3 官能ペンタエリスリトール(トリ/テトラ)アクリレートモノマー, ダイセル-オルネクス, <http://www.daicel-allnex.com/products/product01.html>.
- [2] MOETMA-TFSI, パイオトレック, <http://www.piotrek-il.co.jp/productsindex3066.html>.
- [3] H. Duran, S. Meng, N. Kim, J. Hu, T. Kyu, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, and T. J. Bunning, *Polymer*. **49**, 534 (2008).
- [4] I. V. Khudyakov, J. C. Legg, M. B. Purvis, and B. J. Overton, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 3353 (1999).
- [5] G. A. Brady and J. W. Halloran, *J. Mater. Sci.* **33**, 4551 (1998).
- [6] 羽田英司, 「チオール・エンモノマーを用いたナノ微粒子-ポリマーコンポジット光記録材料に関する研究」(電気通信大学大学院先進理工学専攻富田康生研究室平成 23 年度修士論文).

第7章 光重合性ナノダイヤモンド-ポリマー コンポジットの粘度特性

7.1. 概要

ナノ微粒子-ポリマーコンポジット(NPC)の粘度は、ホログラフィック記録中におけるナノ微粒子の相互拡散に大きな影響を与えるパラメータであると考えられる。それは、7.6 節で述べるホログラフィック記録過程におけるナノ微粒子の相互拡散モデルを考えることにより考察できる。ここでは、種々のナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットの粘度(mPa・s)を測定結果と、ホログラフィック記録中におけるナノ微粒子の相互拡散と、粘度およびゲル化時間との関係性について考察したことについて記述する。

7.2. 実験試料

表 7.1-1 に各材料の粘度、表 7.1-2 に粘度測定に用いた試料の組成を示す。図 7.1-1 に粘度特性測定用の測定手順を示す。実験に用いた試料及び作成方法の大まかな手順は、6.3 節で示したものと同様である。但し、粘度測定では光重合開始剤は添加していない。

表 7.1-1 各材料の粘度

材料	粘度 (mPa・s) (@25°C)
PETIA	1200
MOE-200T	477

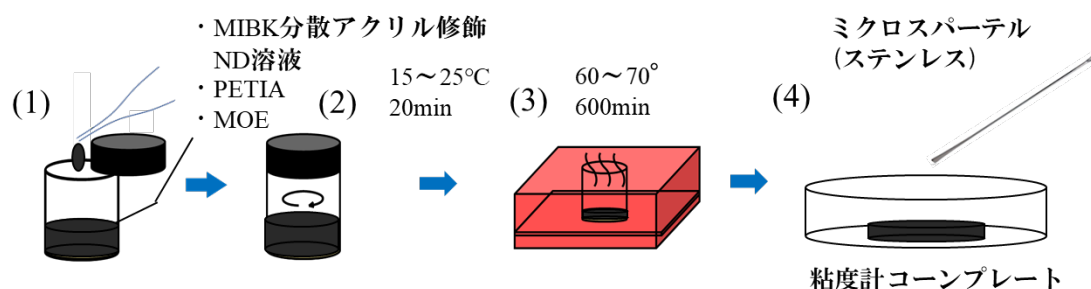


図 7.1-1 粘度特性測定サンプル試料作製手順

表 7.1-2 粘度測定に用いた試料の組成

PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)
1:0	0	1:0	5
3:1	0	3:1	5
3:2	0	3:2	5
1:1	0	1:1	5
2:3	0	2:3	5
1:3	0	1:3	5
0:1	0	0:1	5

PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)
1:0	10	1:0	15
3:1	10	3:1	15
3:2	10	3:2	15
1:1	10	1:1	15
2:3	10	2:3	15
1:3	10	1:3	15
0:1	10	0:1	15

PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)
1:0	20
3:1	20
3:2	20
1:1	20
2:3	20
1:3	20
0:1	20

7.3. 測定方法

粘度測定には、コーンプレート型粘度計（HBDV-II+PCP, BROOKFIELD）を用いた。図 7.3-1 に使用した回転粘度計を示す。



図 7.3-1 回転粘度計

これは、カップに滴下した測定サンプルを専用のスピンドルを用いて回転させて、測定サンプルがスピンドルにかける応力を測定することにより粘度を測定するものである。この粘度計は、一回の測定に使用するサンプル量が約 0.5cc と少量で測定することができる他、スピンドルの回転数(shear rate)を変化させることができるので、各回転数における粘度を測定することができる。ただし、サンプルの粘度によって適切な回転数を設定しないと、粘度計の測定レンジを満たすことができず、適切に測定できないことに注意する必要がある。よって、サンプルの粘度によってはある回転数では測定できない場合がある。

測定時にサンプルの温度を一定に保つためにチラーを用いて粘度計のカップ内の温度を 25℃に保った。チラーは測定を開始する 30 分程度以上前に起動し、予め温度を一定にしておく必要がある。温度が一定になったら、粘度計を起動し適当なスピンドルを取り付け、スピンドルとカップ間のギャップ設定を行った。スピンドルの選択は材料の粘度に合わせて行う必要があり、比較的粘度の高い ND を添加したサンプルのみ「CPA-51Z」を選択し、ND を添加しないサンプルでは「CPA-40Z」を用いた。作製した試料をステンレスミクロスパーテル約 0.5 cc を、0.5 cc 計量スプーンを用いて測り取りカップ上に滴下しカップを本体にセットした。試料がチラーで設定した室温温度の 25℃になるまで約 5 分間安置した。その後 2 分間スピンドルを回し試料を馴染ませた後回転を止め 5 分間安置した。粘度測定はスピンドルを 10 分間（粘度の値が十分安定する時間）回転させた時点での粘度を記録し 1 分間安置するというサイクルを各回転数で行った。

7.4. 粘度のモノマー配合比依存性

図 7.3-1 に各 ND 添加濃度及び回転数における PETIA と MOE-200T を種々の重量比で配合したブレンドモノマー配合比の粘度(mPa*s)測定結果を示す。

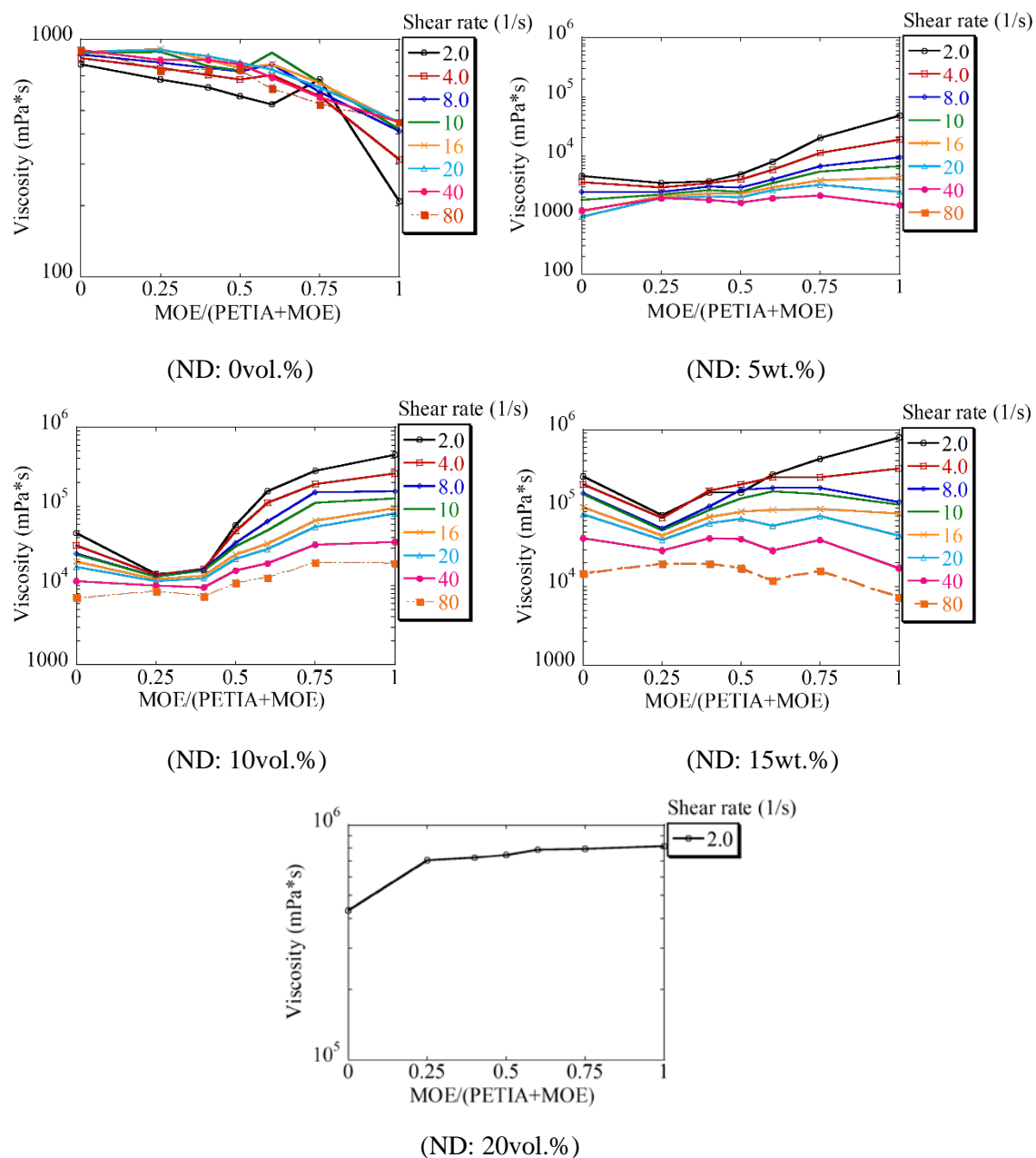


図 7.3-1 各 ND 添加濃度及び回転数におけるブレンドモノマー配合比の粘度依存性

図 7.3-1 では測定した回転数の数が異なるが、これは各サンプルに対する粘度計の測定レンジが異なるためである。特に ND 20vol.% 添加時においては、Shear rate 2.0 においてのみ測定できた。

図 7.3-1 において、ND 添加濃度が増加するにつれて各回転数における粘度が上昇する傾向が得られた。これは、各モノマーに含まれる ND 添加濃度が増加したことにより、水のような一般的に粘度が低いニュートン流体から、粘度の高い非ニュートン流体であるダイラタント流体へと近づいたためであると考えられる。また、各 ND 添加濃度において、回転数を上げると粘度が下がる傾向にある。これは一度固まった流体が、スピンドルの回転によってその構造が崩れることにより、より固体から流体へ変化していくためであると考えられる。

必要なデータとしては、ホログラフィック記録開始時におけるナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットの粘度の値である。故に、回転が高い場合での粘度の値は、その構造を一度崩した粘度の値であるため、ホログラフィック記録開始時における粘度とは異なっている。故に、ホログラフィック記録開始時における粘度は、回転数になるべく低い場合の値を採用するのが適切であるといえる。故に、次節の各モノマー配合比における粘度の ND 添加濃度依存性においては、回転数(Shear rate)が最も低い 2.0 におけるデータを採用した。

7.5. 粘度のナノダイヤモンド分散濃度依存性

図 7.5-1 に各 ND 添加濃度における粘度のモノマー配合比依存性を示す。

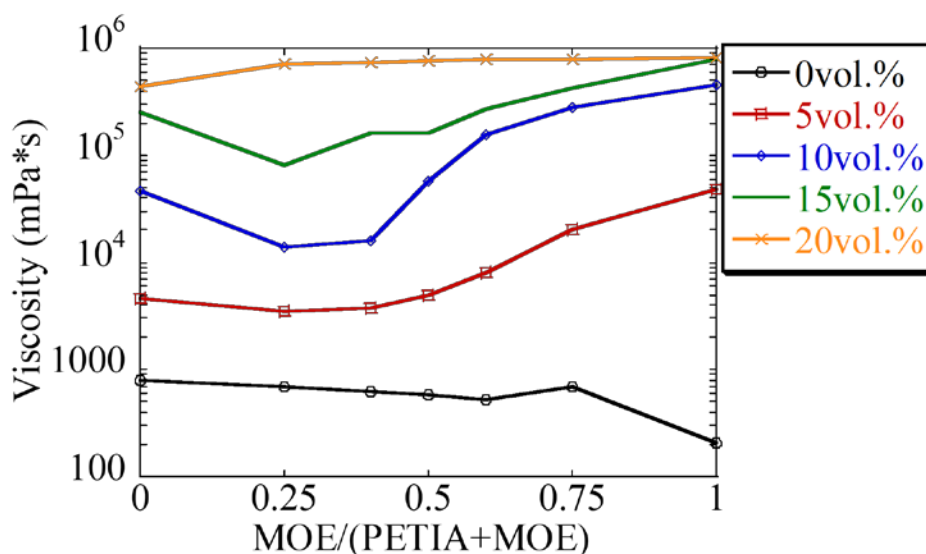


図 7.5-1 各 ND 添加濃度におけるモノマー配合比依存性(@Shear rate: 2.0)

図 7.5-1 から前節で述べたように、ND 添加濃度が増加するにつれて各モノマー配合比における粘度が増加していることが分かる。また、ND 無添加では、MOE-200T 添加濃度が増加するに粘度が減少するのに対して、ND を添加した場合では逆に、MOE-200T 添加濃度を増加させるにつれて増加する結果が得られた。MOE-200T は PETIA に比べて、室温で 1/4 程度の粘度しかないので、一般的に粘度の低い物質の体積が増加すれば、

系の粘度は減少するはずが逆の傾向を示すことが実験から分かった。これは、MOE-200T が単純な液体ではなく、イオン液体であることが原因として考えられる。

また MOE-200T を添加させる目的としては、粘度を低下させてホログラフィック記録時におけるナノ微粒子の相互拡散を促すことであるが、粘度測定から MOE-200T は ND 添加においてその役割を果たさないことが分かった。故に、もし粘度を下げるために低粘度モノマーを添加させるのであれば、MOE-200T の他に適切なモノマーを探究する必要がある。

7.6. 粘度及びゲル化時間に依存した相互拡散理論モデル

ホログラフィック記録中におけるナノ微粒子の相互拡散は、ナノ微粒子の明部から暗部への拡散運動であると考えることが出来る[1]。図 7.5-1 にナノ微粒子がホログラフィック記録によって相互拡散する様子を示す。

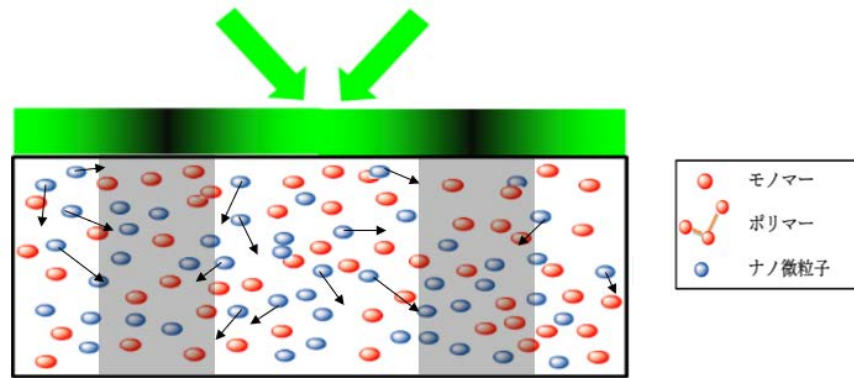


図 7.5-1 ナノ微粒子の拡散運動モデル

故に、ナノ微粒子の理論的な拡散運動は、ナノ微粒子の分散濃度に関してアインシュタインの拡散方程式を解くことによって導くことが出来る[1]。最終的にナノ微粒子の拡散度合いを示す $\Delta f/f$ は、ナノ微粒子-ポリマーコンポジットの粘度 ν とゲル化時間 t_{gel} を用いて以下の式で表すことが出来る。

$$\frac{\Delta f}{f} = y_1 \left[1 - e^{-\beta \frac{t_{gel}}{\nu}} \right] \quad (7.6-1)$$

$$\beta = - \left(\frac{2\pi}{\Lambda} \right)^2 \times \frac{k_B T}{6\pi r} A$$

ここで Λ はホログラフィック格子の格子間隔、 k_B はボルツマン定数、 T は温度、 A はゲル化時間に対するホログラフィック記録中の時間変化割合定数である。

式(7.5-1)から、ナノ微粒子の相互拡散を促進させるには粘度を低下させて且つゲル化時間を増加させることが好ましいと言える。実際にナノ微粒子-ポリマーコンポジットの粘度及びゲル化時間が、式(7.5-1)に示す理論式に適合するか実験的に究明する必要がある。

7.7. 結論

種々の配合で添加したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットの粘度測定を行った。実験結果から、ND 添加濃度を増加させるにつれて大幅に粘度が増加することが分かった。またナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットは非ニュートン流体であるため、粘度計のスピンドルの回転数(Shear rate)を増加させると、各サンプルにおいて大幅に減少することも分かった。よって、ホログラフィック記録に用いるナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットの粘度は、機械的に力を加えることによって粘度を一時的に減少させることが出来ることが分かった。

また、各 ND 添加濃度におけるモノマー配合比依存性から、ND 無添加時では、イオン液体モノマーの配合比が増加するにつれて粘度が減少するのに対して、ND 添加時には逆に増加する傾向が得られ、粘度を低下させ相互拡散を促進させるために添加しているイオン液体モノマーは、粘度を下げる働きをしていないことが分かった。故に、粘度を低下させ式(7.5-1)に示すように、ゲル化時間をさせてナノ微粒子相互拡散をさらに向上させるには、今回使用したイオン液体モノマーMOE-200T の他に、低粘度の単官能モノマーの添加を試みる必要がある。

参考文献

[1]M. Ni, H. Peng, Y. Liao, Z. Yang, Z. Xue and X. Xie, *Macromolecules* **48**, 2958 (2015).

第8章 光重合性ナノダイヤモンド-ポリマー コンポジットのホログラフィック記録 特性

8.1. ホログラフィック記録特性

8.1.1. 概要

本実験では、ナノダイヤモンドを種々の条件で配合したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットサンプルを作成し、ホログラフィック記録性能の一つである Δn_{sat}^{opt} を測定することで、中性子屈折率変調振幅におけるナノ微粒子空間変調振幅 Δf を増加させることにより、ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の中性子屈折率変調振幅 Δn_{sat}^{neu} を増加させることを目的とし、ホログラフィック記録特性を究明する。

8.1.2. 実験試料

実験に用いた試料及び作成方法は 6.3 節に示したものとほぼ同様である。異なる点としては、アクリル修飾 ND ゾルだけでなく、種々の非アクリル修飾 ND ゾルと種々の多官能モノマーを配合させた NPC も作成し、アクリル修飾 ND と PETIA 及び MOE を配合させたブレンドモノマーを用いた NPC との比較を行った点である。ホログラフィック記録測定に用いた組成を表 8.1-1 に示す。作製した溶液をスライドガラス上に滴下し別のスライドガラスで挟み NPC フィルムを作製した。各ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットの詳しい作成方法については付録 A で記述する。

表 8.1-1 実験に用いた NPC の組成
(a) 各アクリル修飾 ND 添加濃度に対するモノマー配合比依存性

PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	Irgacure784 (wt.%)	PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	Irgacure784 (wt.%)
1:0	5	4	1:0	10	4
3:1	5	4	3:1	10	4
3:2	5	4	3:2	10	4
1:1	5	4	1:1	10	4
2:3	5	4	2:3	10	4
1:3	5	4	1:3	10	4

0:1	5	4	0:1	10	4
-----	---	---	-----	----	---

PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	Irgacure784 (wt.%)	PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	Irgacure784 (wt.%)
1:0	15	4	1:0	20	4
3:1	15	4	3:1	20	4
3:2	15	4	3:2	20	4
1:1	15	4	1:1	20	4
2:3	15	4	2:3	20	4
1:3	15	4	1:3	20	4
0:1	15	4	0:1	20	4

(b) 開始剤添加濃度依存性

PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子 (vol.%)	Irgacure784 (wt.%)
1:1	15	2
1:1	15	4
1:1	15	6
1:1	15	8
1:1	15	10
1:1	15	12
1:1	15	14
1:1	15	16
1:1	15	18
1:1	15	20
1:1	15	22
1:1	15	24
1:1	15	26
1:1	15	28
1:1	15	30

(c) 記録光強度依存性

PETIA:MOE (wt:wt)	ND ナノ微粒子	Irgacure784 (wt.%)
----------------------	-------------	-----------------------

(vol.%)		
1:1	15	20

8.1.3. 有効膜厚

ホログラフィック記録格子は記録する深さ方向に一樣であることが望まれるが、厚みによっては記録を行う際、光吸収やレイリー散乱によって光強度が膜厚の深さ方向に対して減衰し、有効膜厚は機械膜厚よりも薄くなる。そのため、ホログラフィック格子の厚さは機械膜厚ではなく有効膜厚で評価すべきである。NPC の吸収係数を α とすると、有効膜厚は α^{-1} で定義される。吸収係数 α の媒質中を光が伝搬するときの透過率 T は Lambert-Beer の法則 0 にしたがって以下の式で表される。

$$T = \exp(-\alpha L) \quad (8.1-1)$$

ここで、 L は光の伝搬距離である。式(8.1-1)は光が膜厚方向に伝搬するにしたがって光強度が指数関数的に減衰することを意味している。上式において $L=\alpha^{-1}$ とすると透過率は $1/e$ (≈ 0.36)となることがわかる。つまり有効膜厚は光強度が $1/e$ まで減衰するのに必要な機械膜厚と解釈できる。一樣なホログラムの記録を行うためには、サンプル作成時に有効膜厚以下で成膜を行う必要がある。

8.1.4. 光吸収スペクトル

紫外可視分光光度計(V-630, 日本分光) を用いて NPC フィルムの光吸収スペクトルを可視光域である 400~800 nm で測定した。測定に使用する光波長もそのレンジ内に収まる。図 8.1-1 に紫外可視分光光度計の外観を示す。実験試料は、フィルム厚が $10 \pm 0.5 \mu\text{m}$ になるようなガラスセルに注入し、サンプルフィルムとした。重合前のスペクトルは、試料をセルに入れた直後に測定し、重合後のスペクトルはサンプルにインコヒーレント光として波長 532nm の緑色 LED 光を照射し、十分硬化させるために 4 時間程度経過した後測定した。



図 8.1-1 紫外可視分光光度計の外観

開始剤を種々の濃度で添加した NPC の重合前後の光吸収スペクトルを図 8.1-2 に示す。縦軸は、紫外可視分光光度計で計測した透過率とサンプルの厚み、式(8.1-1)より算出した吸収スペクトル α である。図 8.1-2 から、波長 400～550nm の比較的短波長側において、 α は開始剤添加濃度が増加に伴い増加する傾向が見られた。これは、開始剤添加濃度が増加したことによる吸収が増加したことが考えられる。また、重合後の吸収スペクトルは、重合前の吸収スペクトルの形状とは異なり、可視光領域においてブロードな吸収が見られ、波長 400～550nm における α は大きく減少し、逆に波長550～800nmでは増加する傾向が見られた。これは、開始剤が露光によって分解され、吸収の主体が開始剤ではなくNDに変化したことが考えられる。また、重合後の α は開始剤添加濃度が増加に伴いわずかに増加する傾向が見られた。これは、分解して残存する開始剤開裂分子による散乱が増加したことが考えられる。

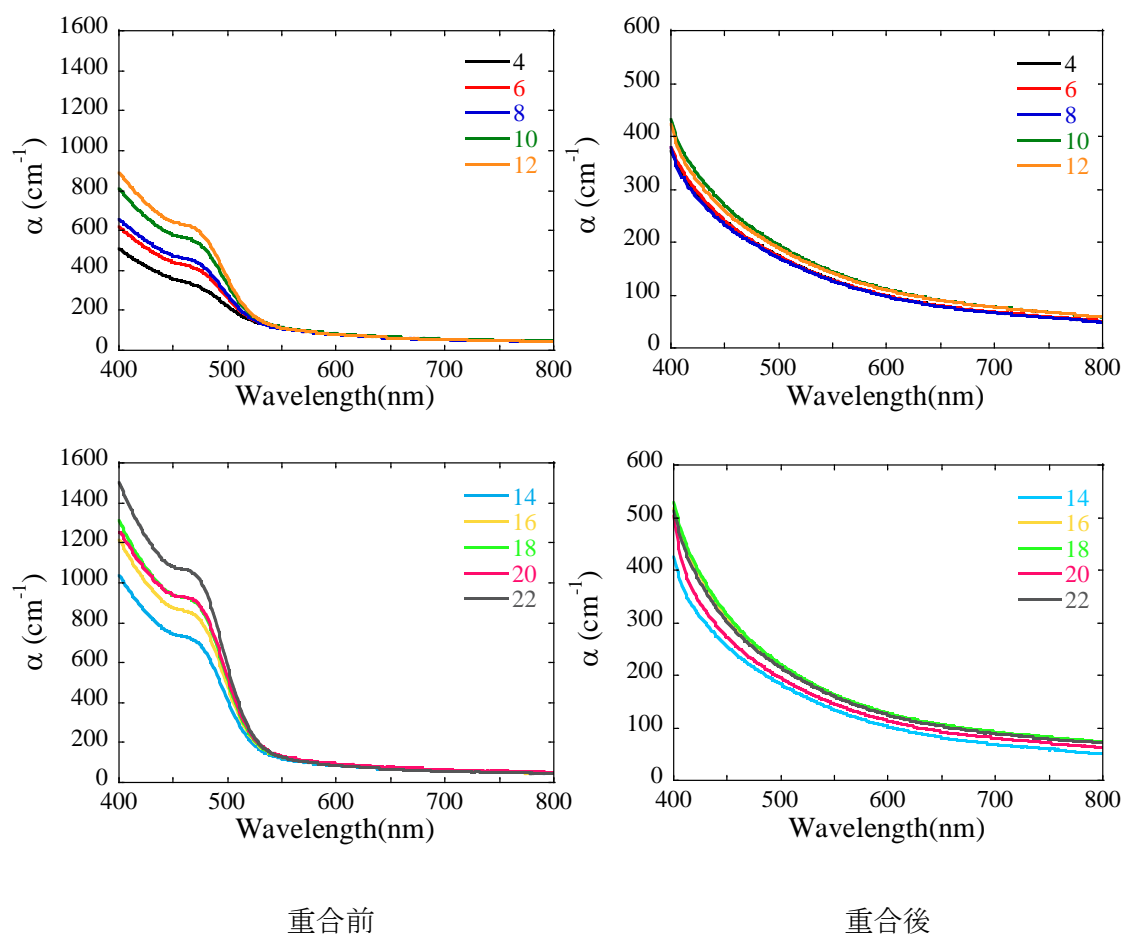


図 8.1-2 種々の開始剤添加濃度における NPC の重合前後の光吸収スペクトル
(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、露光波長: 532 nm)

図 8.1-3 に、開始剤を種々の濃度で添加した NPC の重合前後の光吸収スペクトルを示

す。

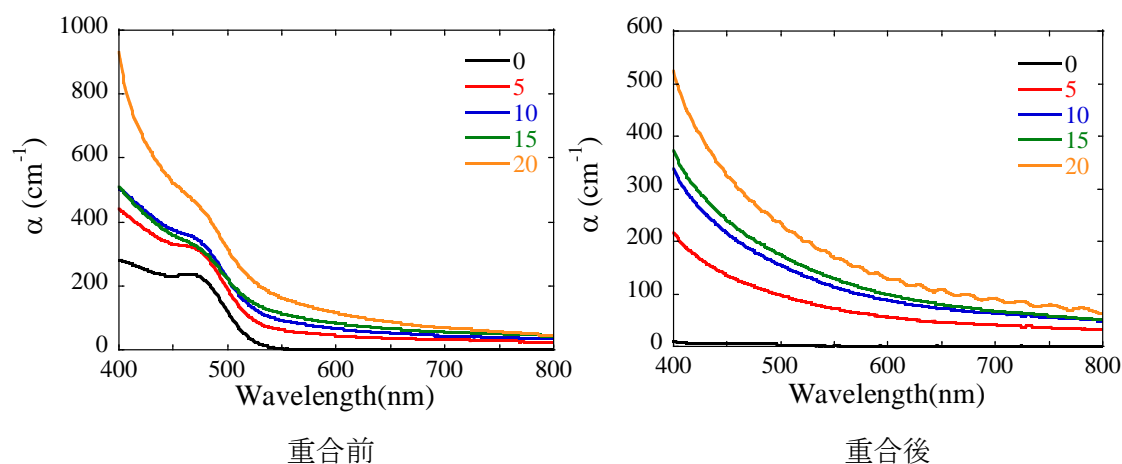


図 8.1-3 種々の ND 添加濃度における NPC の重合前後の光吸収スペクトル
(PETIA:MOE=1:1 in wt.%, Irgacure784: 4wt.%, 露光波長: 532 nm)

図 8.1-4 に波長 633 nm および 532 nm における、露光前後の有効膜厚の開始剤添加濃度依存性を示す。有効膜厚は吸収係数の逆数で求められ、ホログラフィック格子が奥行方向に一様に記録可能な厚みである。ホログラフィック記録測定において、サンプルフィルムを有効膜厚以下に抑える必要がある。図 8.1-4 から、重合前後において開始剤添加濃度が増加するにつれて、波長 633nm では有効膜厚が増加するのに対して、波長 532nm では減少する傾向が見られた。また、重合前後で比較すると、波長 532nm では有効膜厚が各開始剤添加濃度において、微小に増加または減少するのに対して、波長 633nm では各開始剤添加濃度において、大幅に増加する傾向が見られた。

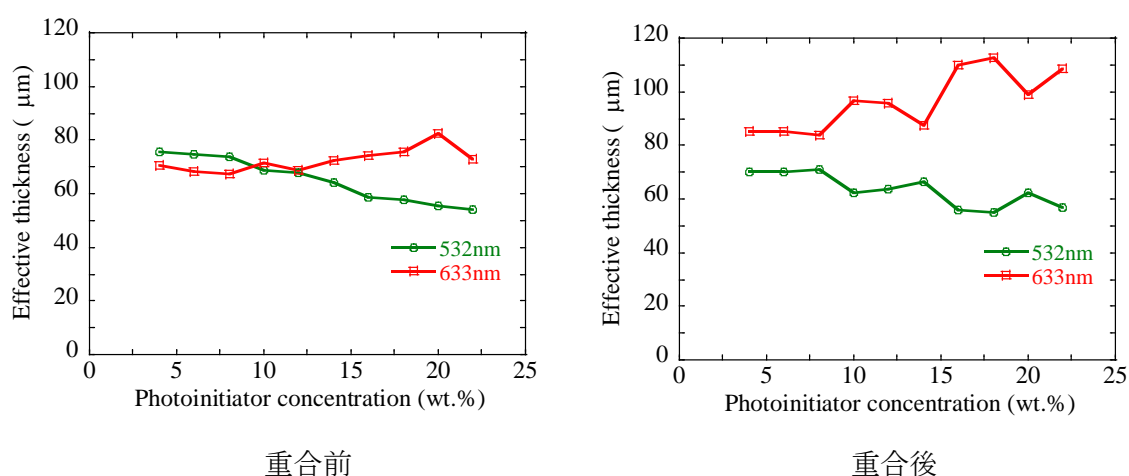


図 8.1-4 NPC 有効膜厚の重合前後の開始剤添加濃度依存性
(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%)

図 8.1-5 に波長 633 nm および 532 nm における、露光前後の有効膜厚の ND 添加濃度依存性を示す。図 8.1-5 から、各波長において ND 添加濃度を 0~5vol.%に増加させると、有効膜厚が大幅に減少した。これは ND の吸収の影響が大きいことが考えられる。また 5~20vol.%まで ND 添加濃度を増加させると、僅かに有効膜厚が減少する傾向が見られ、ND 添加濃度を 0~5vol.%に増加させた場合と比較すると、減少幅は小さいことが分かった。

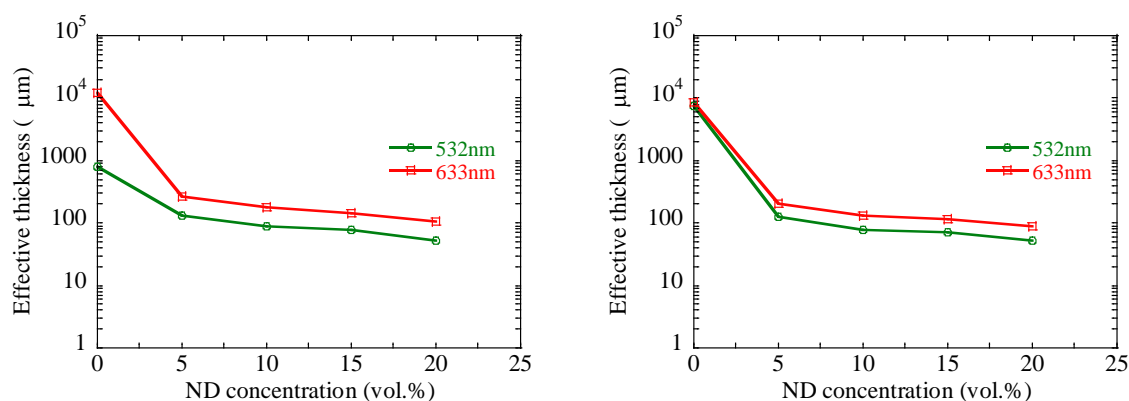


図 8.1-5 NPC 有効膜厚の重合前後の ND 添加濃度依存性
(PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 4wt.%)

8.1.5. 屈折率測定

硬化後のモノマー及び NPC の屈折率は屈折率変調や体積密度変調の算出に必要となる。測定には Abbe 屈折率計 (DR-M2、(株)アタゴ) を用いた。



図 8.1-6 アッベ屈折計の外観

屈折率の異なる複数の物質で構成された混合材料の屈折率は、各々の屈折率を n_i 体

積分率を ϕ_i とすると、Lorentz – Lorentz の式[2, 3, 4]を用いて以下のように書ける。

$$n^2 = \frac{1 + \sum_i 2\phi_i \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}}{1 - \sum_i 2\phi_i \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}} \quad (8.1-2)$$

本実験で使用する NPC は、主にナノ微粒子とモノマーで構成される。この 2 種類の混合材料の屈折率は、各々の屈折率を n_A, n_B 、体積濃度を ϕ_A, ϕ_B とすると、

$$n^2 = \frac{1 + 2\phi_A \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} + 2\phi_B \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2}}{1 - \phi_A \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} - \phi_B \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2}} \quad (8.1-3)$$

と表せられる。また、 $n \approx n_A \approx n_B$ の時、式(8.1-3)は

$$n = \phi_A n_A + \phi_B n_B \quad (8.1-4)$$

のように表され、Lorentz – Lorentz の近似式が得られる。

モノマーである PETIA と MOE を配合したブレンドモノマーを、開始剤 Irgacure784 を用いて硬化させたフィルムの屈折率を Abbe 屈折計を用いて測定し、このポリマー屈折率と既知のナノ微粒子の屈折率から、式(8.1-3)を用いて NPC サンプルの平均屈折率を算出した。この理由としては、ND を添加したフィルムは、ND の吸収により Abbe 屈折計を用いて測定できないためである。

表 8.1-2 に各波長及び組成におけるポリマー屈折率の実測値を示す。

表 8.1-2 各組成における平均屈折率
(a)モノマー配合比依存性(Irgacure784: 4wt.%)

PETIA:MOE (wt:wt)	Irgacure784 (wt.%)	n_p (@532nm)	n_p (@633nm)
1:0	4	1.531	1.525
3:1	4	1.515	1.509
3:2	4	1.505	1.499
1:1	4	1.498	1.493
2:3	4	1.490	1.485

1:3	4	1.481	1.476
0:1	4	1.445	1.437

(b)モノマー配合比依存性(Irgacure784: 20wt.%)

PETIA:MOE (wt:wt)	Irgacure784 (wt.%)	n_p (@532nm)	n_p (@633nm)
1:0	20	1.550	1.542
3:1	20	1.536	1.528
3:2	20	1.529	1.524
1:1	20	1.528	1.521
2:3	20	1.520	1.513
1:3	20	1.519	1.508
0:1	20	1.514	1.503

(c)開始剤添加濃度依存性

PETIA:MOE (wt:wt)	Irgacure784 (wt.%)	n_p (@532nm)	n_p (@633nm)
1:1	2	1.4964	1.4898
1:1	4	1.4983	1.4934
1:1	6	1.5005	1.4951
1:1	8	1.5041	1.4979
1:1	10	1.5080	1.4999
1:1	12	1.5215	1.5163
1:1	14	1.5208	1.5143
1:1	16	1.5240	1.5156
1:1	18	1.5264	1.5206
1:1	20	1.5280	1.5212
1:1	22	1.5298	1.5230
1:1	24	1.5321	1.5257
1:1	26	1.5344	1.5273
1:1	28	1.5424	1.5363
1:1	30	1.5479	1.5409

8.1.6. 実験光学系と測定方法

本実験では作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットフィルムサンプル

ルを用いて、二光束干渉露光によりホログラフィック平面波格子の記録を行い格子形成の動特性をリアルタイムで観測するためにナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットフィルムサンプルに対して光感度の無い波長 632nm の s 偏光プローブ光で格子形成の動特性をモニターした。図 8.1-7 に実験光学系を示す。記録光には波長 532nm で s 偏光の Nd:YVO₄ レーザーを用いた。光の強度調節は $\lambda/2$ 板と s 偏光方位に設定した偏光プリズムを直列に配置することで $\lambda/2$ 板の回転により行った。なお、記録光を s 偏光にした理由は二光束干渉露光時の干渉縞コントラストが格子間隔（入射角度）によらずに一定にするためである。その後に対物レンズと凸レンズからなるビームエクスペンダーによりビーム幅を 1 cm 以上に広げた。この時に空間フィルターを対物レンズにより集光したビームスポットに設置することで高空間周波数ノイズを除去した。その後アパーチャーによりビーム径を 1cm 程度にしてハーフミラーに入射させた。ハーフミラーに入射したレーザー光は二分割され、これをミラーで反射させて、ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットフィルムサンプルで等光強度になるようにして二光束干渉露光を行った。また、波長 632.8nm の s 偏光 He-Ne レーザーにより回折効率の動特性をリアルタイムで測定した。回折光パワーが一定となる定常状態が確認された後には記録用レーザー光をシャッターで遮り Bragg 角(0°)を中心に-15°から 15°の角度までナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットフィルムサンプルの角度を変化させて定常状態での回折効率の入射角度依存性を測定することで記録した平面波格子の実効膜厚を以下に述べるように Kogelnik の式を用いたデータフィッティングにより推定した。その後、二光束で入射した 532nm のレーザーの一方を遮った状態で、波長 532nm の記録光での定常状態での回折効率を測定した。図 8.1-8 に記録したホログラムの外観を示す。

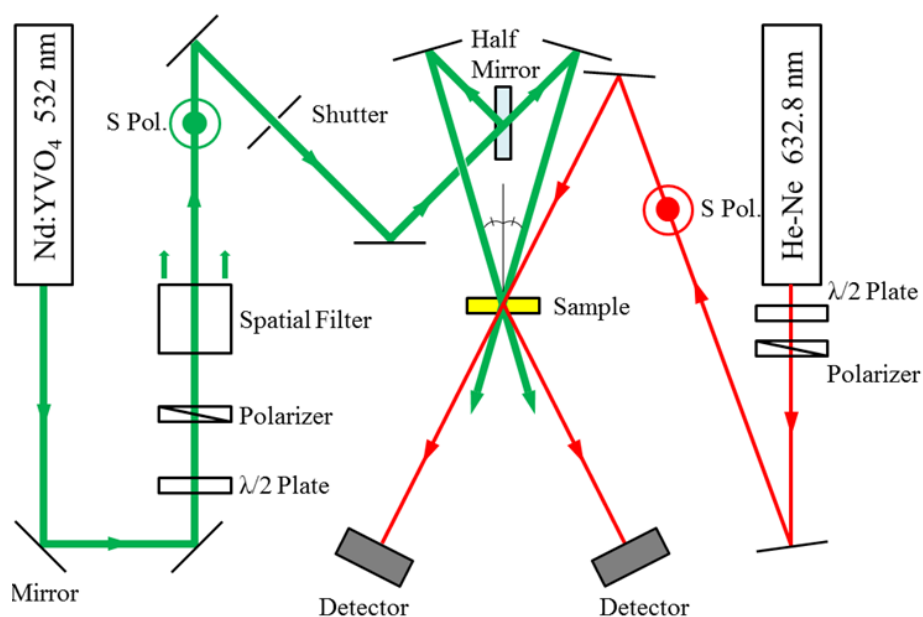


図 8.1-7 実験光学系

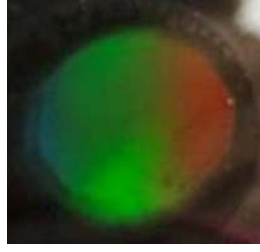


図 8.1-8 ホログラフィック格子の外観

厚い格子での Bragg 回折条件下では、特定の入射角に対して Bragg の法則に従うただ一つの次数の回折しか生じず回折効率 η は以下の式で表すことが出来る[5]

$$\eta = \frac{I_1}{I_0 + I_1} \quad (8.1-5)$$

ここで、 I_0 は透過光強度、 I_1 は回折光強度である。この場合、 I_0 と I_1 の評価ではサンプルのスライドガラス表面でのフレネル反射を考慮する必要があるが、本実験ではサンプル面の法線に対して透過光と-1次での回折の角度は対称であるため考える必要はない。屈折率変調振幅 Δn_{sat}^{opt} は以下の Kogelnik の式を用いて算出した。

$$\Delta n_{sat}^{opt} = \frac{\lambda \cos \theta_B}{\pi L} \sin^{-1} \sqrt{\eta} \quad (8.1-6)$$

ここで、 λ は読み出し光の真空中の波長、 θ_B は媒質中の Bragg 角、 L は試料の実効膜厚である。実効膜厚に関しては以下の式を用いて求めることが出来る。(その導出は付録 B を参照)

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{\pi L \sin \Delta \theta}{\Lambda n \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}} \right)^2} \sin^2 \left\{ \sin^{-1} \sqrt{\eta_0} \left[1 + \left(\frac{\pi L \sin \Delta \theta}{\Lambda n \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (8.1-7)$$

上式から、回折効率の入射角度依存性を測定し、式(4.7)を用いて測定データにフィッティングすることにより実効膜厚 L を抽出することができる。さらに、本測定で得た波長 633nm での η の動特性と角度依存性より算出した L を用いて 633nm の $\Delta n^{opt}(t)$ を求め、露光後に測定した波長 532nm での η と L により波長 532nm での飽和屈折率変調

Δn_{sat} を得ることができる。そして、波長 633nm での $\Delta n^{\text{opt}}(t)$ 動特性に波長 532 nm と波長 633nm での $\Delta n_{\text{opt}}^{\text{opt}}$ の比を換算因子としてかけることにより、波長 532 nm での動特性が算出できる[6]

以下にホログラフィック記録特性の例として、9.4 節で後述する低速中性子回折実験で使したホログラフィック格子のホログラフィック記録特性について示す。

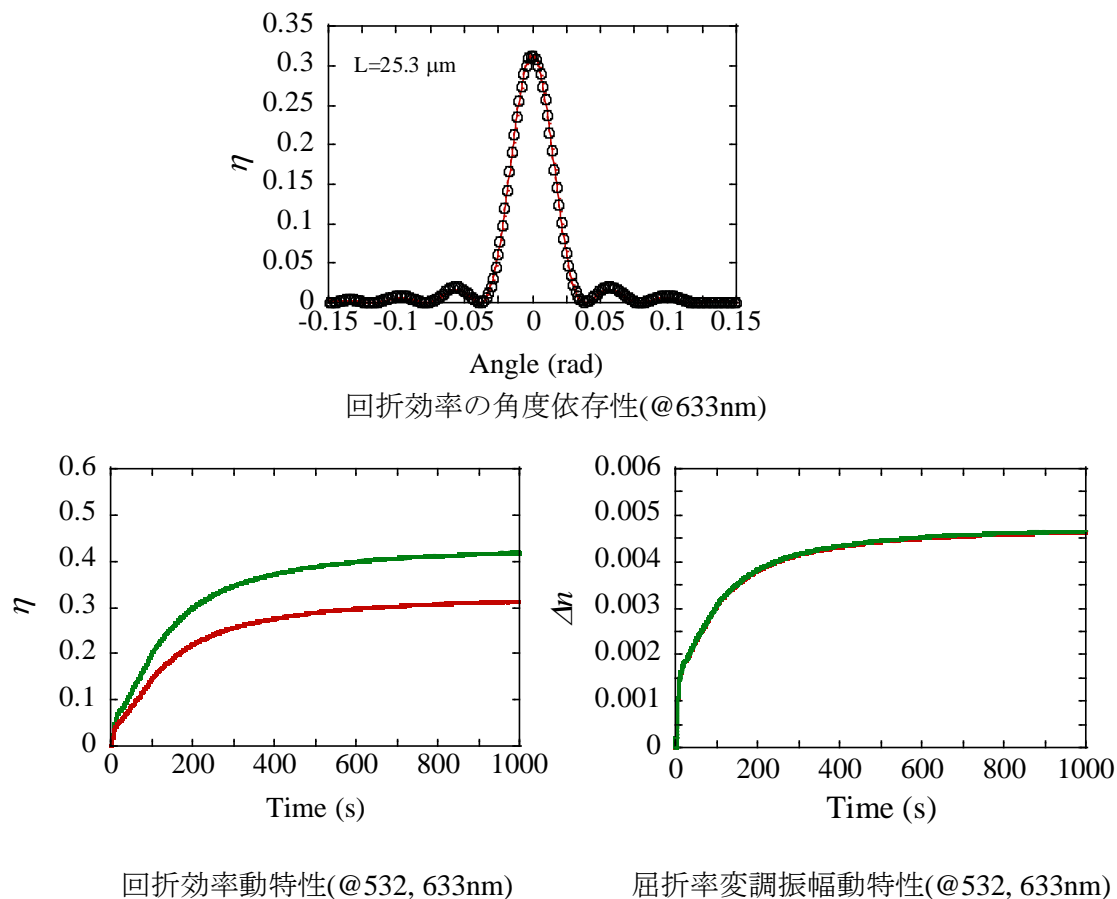
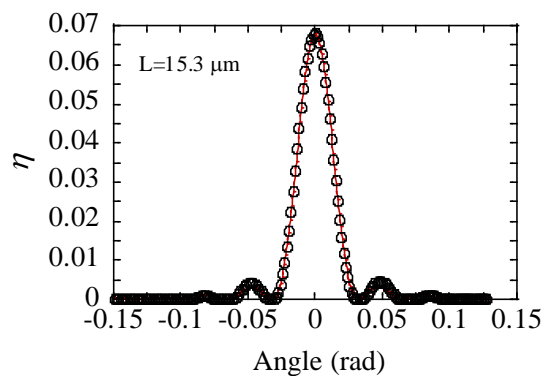
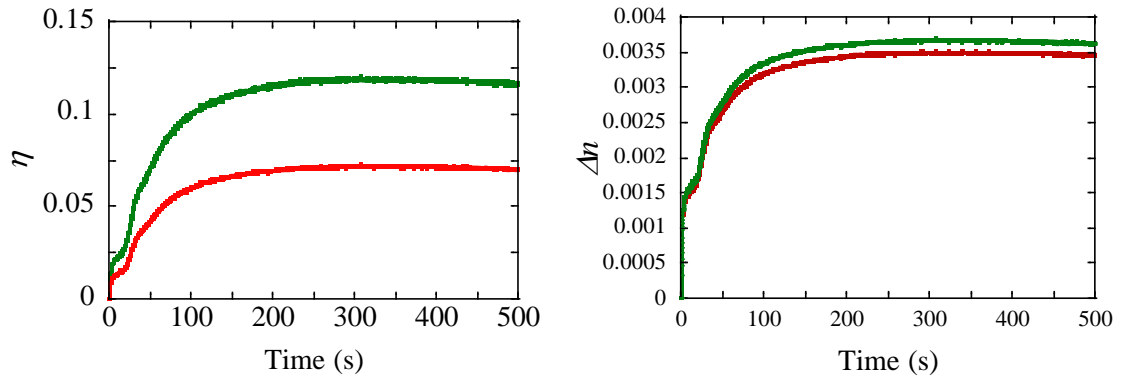


図 8.1-9 ホログラフィック記録特性 (サンプル番号: #ND120801)

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 4wt.%、格子間隔 $1.0 \mu\text{m}$ 、記録光強度: $75\text{mW}/\text{cm}^2$)



回折効率の角度依存性(@633nm)

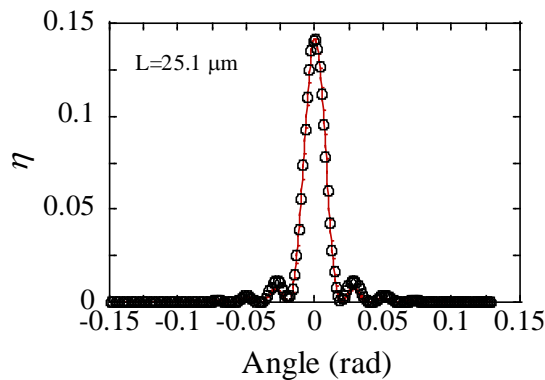


回折効率動特性(@532, 633nm)

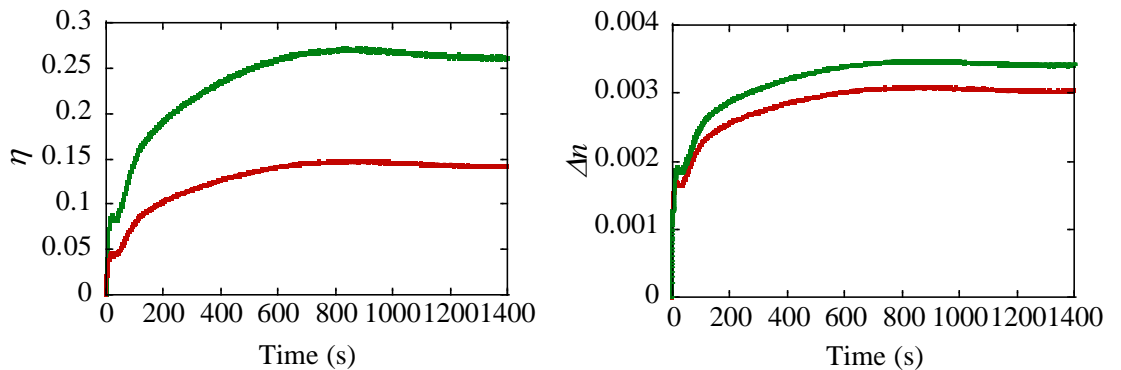
屈折率変調振幅動特性(@532, 633nm)

図 8.1-10 ホログラフィック記録特性 (サンプル番号: #ND11501)

(ND: 15vol.%, PETIA:MOE=1:1 in wt.%, Irgacure784: 4wt.%, 格子間隔 0.5 μm 、記録光強度: 75mW/cm²)



回折効率の角度依存性(@633nm)



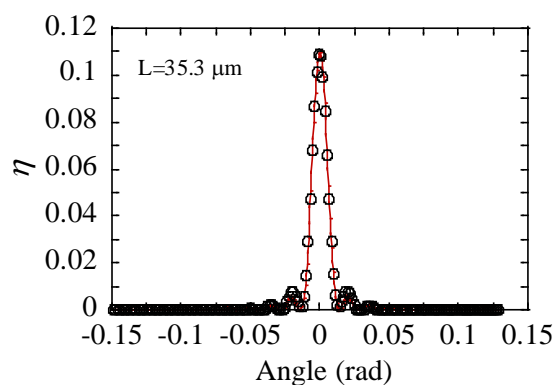
回折効率動特性(@532, 633nm)

屈折率変調振幅動特性(@532, 633nm)

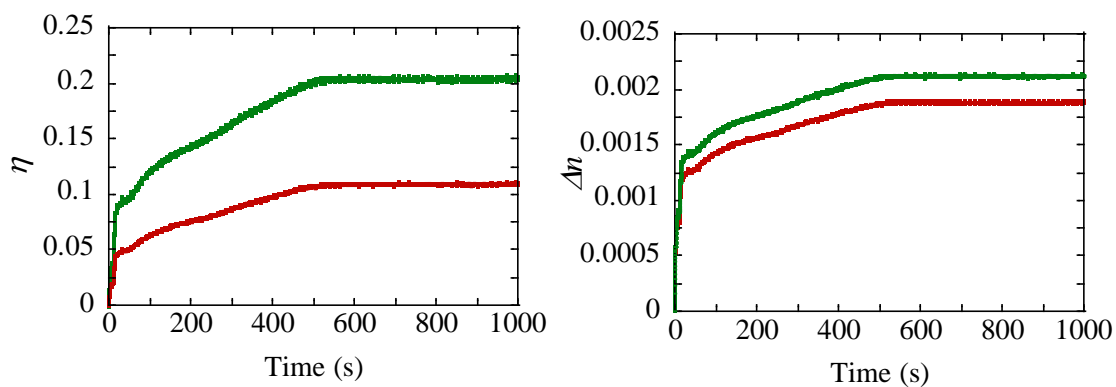
図 8.1-11 ホログラフィック記録特性 (サンプル番号: #ND11502)

(ND: 15vol.%, PETIA:MOE=1:1 in wt.%, Irgacure784: 4wt.%, 格子間隔 0.5 μm 、記録光

強度: 75mW/cm²)



回折効率の角度依存性(@633nm)

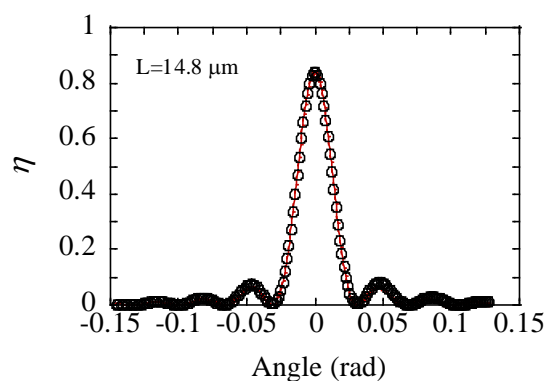


回折効率動特性(@532, 633nm)

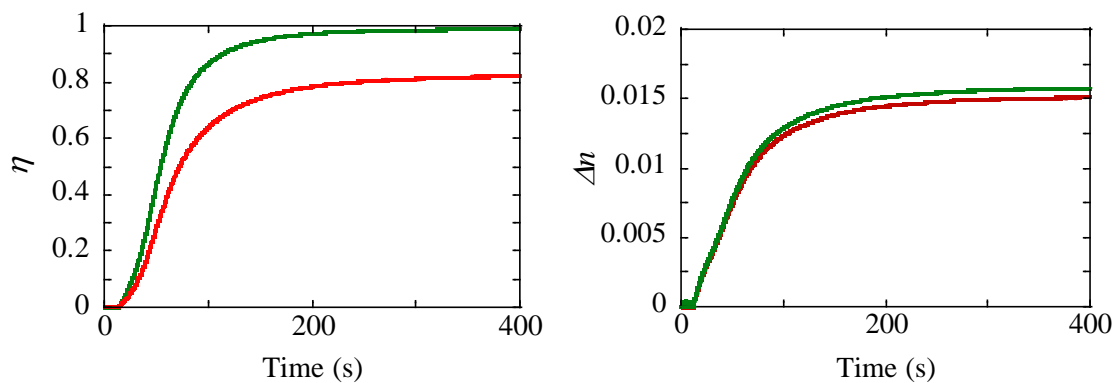
屈折率変調振幅動特性(@532, 633nm)

図 8.1-12 ホログラフィック記録特性 (サンプル番号: #ND11504)

(ND: 15vol.%, PETIA:MOE=1:1 in wt.%, Irgacure784: 4wt.%, 格子間隔 0.5 μm、記録光強度: 75mW/cm²)



回折効率の角度依存性(@633nm)

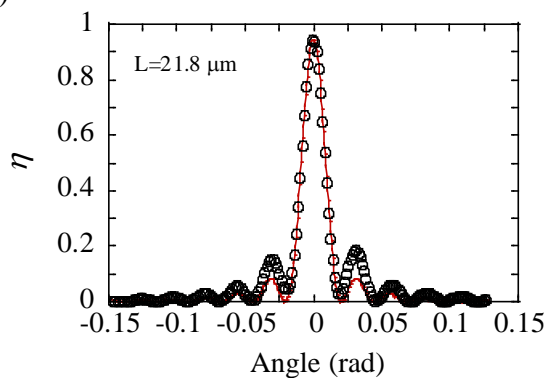


回折効率動特性(@532, 633nm)

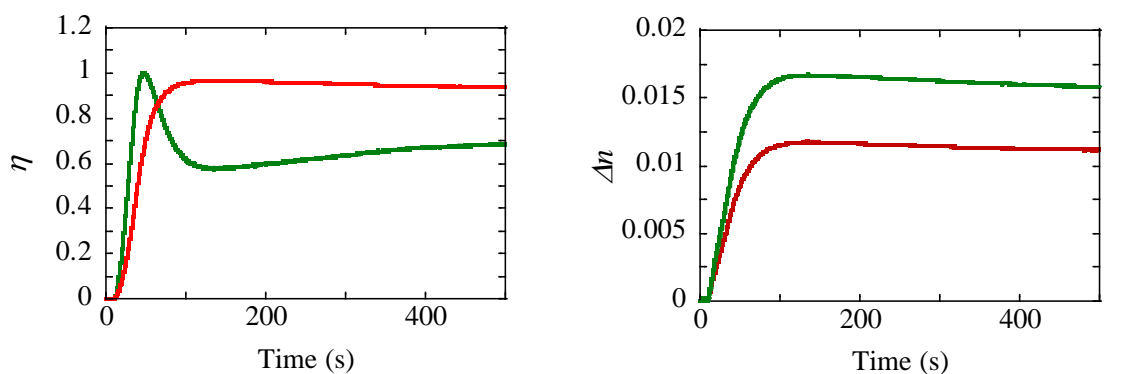
屈折率変調振幅動特性(@532, 633nm)

図 8.1-13 ホログラフィック記録特性 (サンプル番号: #ND11602)

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 20wt.%、格子間隔 0.5 μm 、記録光強度: 1mW/cm²)



回折効率の角度依存性(@633nm)



回折効率動特性(@532, 633nm)

屈折率変調振幅動特性(@532, 633nm)

図 8.1-14 ホログラフィック記録特性 (サンプル番号: #ND11607)

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 20wt.%、格子間隔 0.5 μm 、記録光強度: 1mW/cm²)

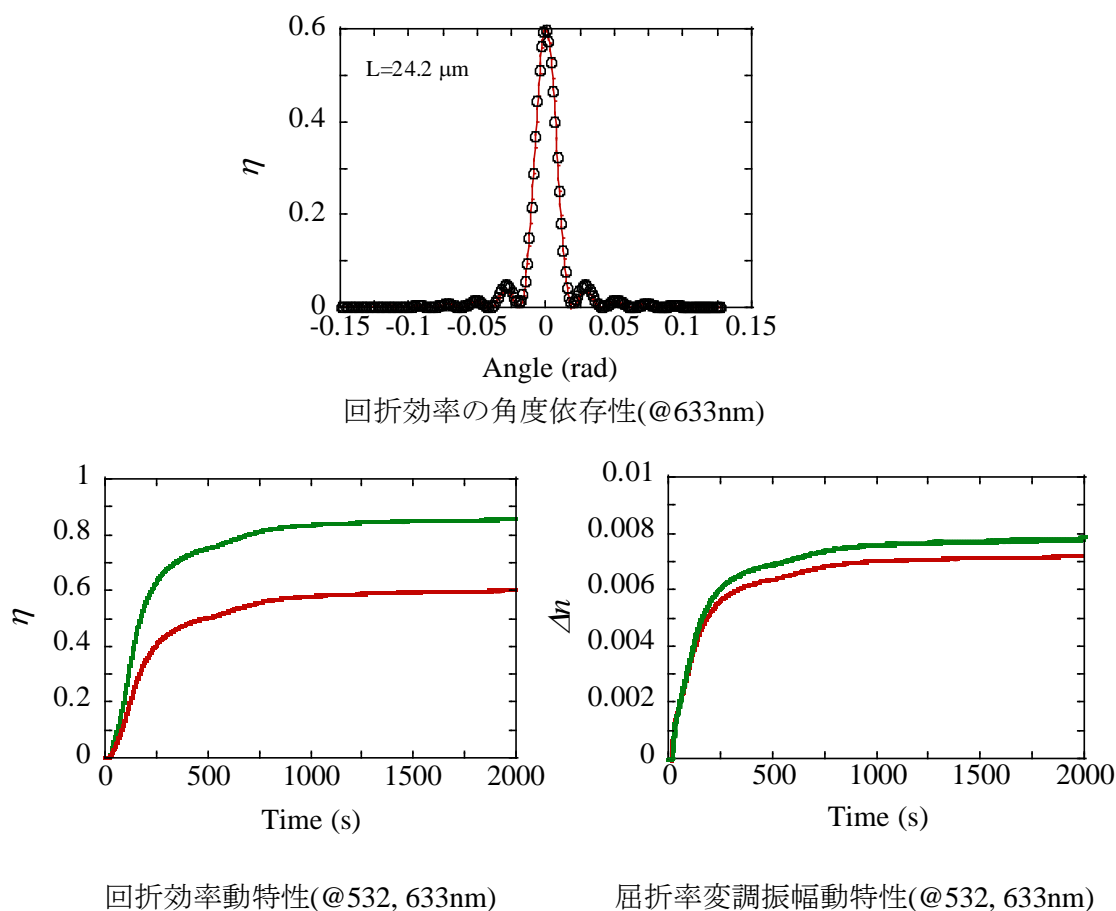


図 8.1-15 ホログラフィック記録特性 (サンプル番号: #ND122002)

(ND15vol.%, PETIA:MOE=1:1 in wt.%, Irgacure784: 10wt.%, 格子間隔 0.5 μm 、記録光強度: 1mW/cm²)

以下の 8.1.7 から 8.1.12 節ではホログラフィック記録性能に関する実験データを各節に載せる。グラフの実験データは、各測定試料に関して 3 回測定し、その平均値を点でプロットし、また平均値と最大値、最小値とのそれぞれの差を誤差バーとして表示した。

8.1.7. 光の屈折率変調振幅(Δn_{sat})およびナノ微粒子体積空間変調振幅(Δf)

ここでホログラフィック記録性能の一つである $\Delta n_{\text{sat}}^{\text{opt}}$ とナノ微粒子の体積空間変調について簡単に説明する。4.5 節で述べたように、中性子波長からみたホログラフィック格子の屈折率変調振幅 $\Delta n_{\text{sat}}^{\text{neu}}$ は、式(4.5-1)のように記述できる。しかし、測定では中性子屈折率変調振幅を直接測定するのではなく、あくまで光波長に対するホログラフィック格子の屈折率変調振幅 $\Delta n_{\text{sat}}^{\text{opt}}$ を測定する。よって、光波長から見たホログラフィック格子の屈折率変調振幅 $\Delta n_{\text{sat}}^{\text{opt}}$ は、式(4.5-1)の屈折率を光波長に変換して以下のように記

述できる(導出は付録 C を参照)。

$$\Delta n_{sat}^{opt} = a\Delta f(n_n^{opt} - n_p^{opt})$$

$$0 \leq \Delta f \leq 0.5$$
(8.1-8)

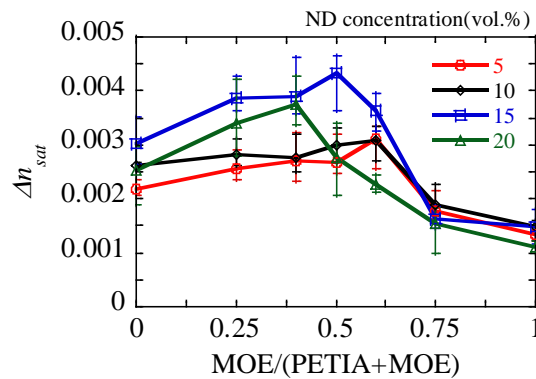
ここで a は格子の形状因子定数で、 Δf はナノ微粒子の体積空間変調振幅、 n_n^{opt} 及び n_p^{opt} はそれぞれナノ微粒子とポリマーの光の屈折率を表す。また、 f はナノ微粒子体積添加濃度である。形状因子定数 a は、以下の式で表される。

$$a = \begin{cases} 1 & \text{正弦波} \\ \frac{2}{\pi} \sin(r\pi) & \text{矩形波} \end{cases}$$
(8.1-9)

4.5 節で述べたように、ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の透過型電子顕微鏡の画像から、格子の屈折率変調はデューティ比 $r=0.55$ の矩形波であると仮定し、 $a \sim 0.63$ と算出した。式(4.5-1)と式(8.1-4)における Δf は光および中性子によらず同じ値を示すので、実験では光の屈折率変調振幅 n_n^{opt} を増加させることにより、 Δf を増加させ、式(4.5-1)に示すホログラフィック格子の中性子屈折率変調振幅の増大化を試みた。

8.1.8. Δn_{sat} 及び Δf のモノマー配合比依存性

図 8.1-16 に PETIA と MOE-200T を種々の重量比で配合したブレンドモノマーに、ND を種々の濃度で添加し、Irgacure784 をモノマー総重量比 4wt.% になるように添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の Δn_{sat} と Δf のモノマー配合比依存性を示す。ここでホログラフィック格子の格子間隔は $1.0 \mu\text{m}$ とした。



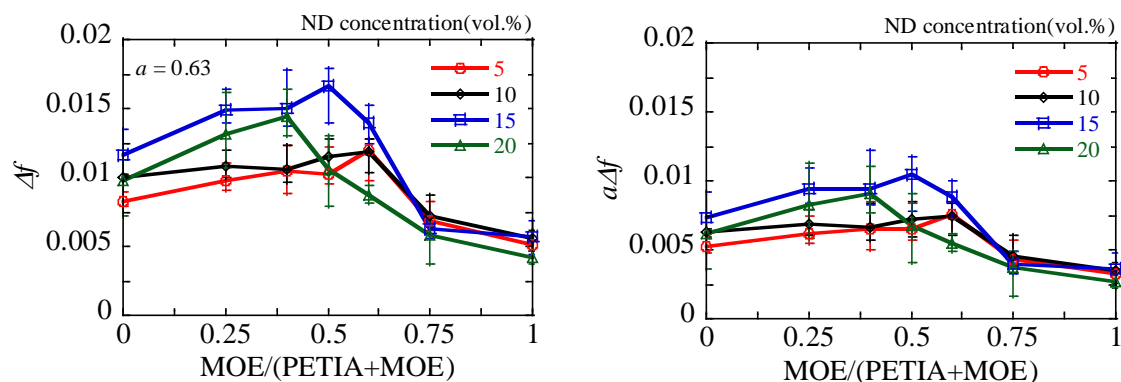
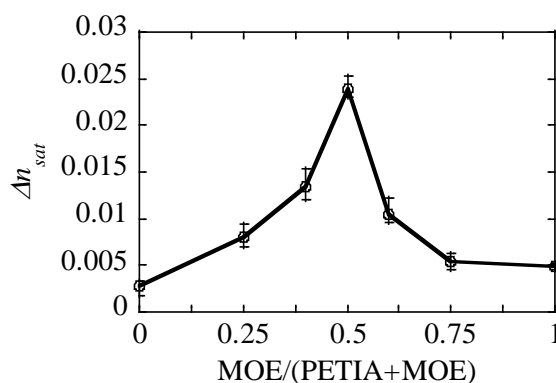


図 8.1-16 各 ND 添加濃度におけるモノマー配合比依存性
(Irgacure784: 4wt.%、露光波長: 532nm、露光強度: 75 mW/cm²、格子間隔 $\Lambda = 1.0 \mu\text{m}$)

ナノ微粒子濃度 5vol.%において、記録光強度に関わらずブレンドモノマーに対するイオン液体モノマー重量比が 0.6 のとき Δn_{sat} が極大値をとることが分かった。また ND 添加濃度 15 vol.%においてイオン液体モノマー重量比が 0.5、ND 添加濃度 20 vol.%においてイオン液体モノマー重量比が 0.4 のときそれぞれ Δn_{sat} が極大値をとることが分かった。このことから、ナノ微粒子濃度に対して最適なイオン液体モノマー重量比が存在することが分かった。また、ND 添加濃度 15vol.%において Δn_{sat} が最大で 0.0045 程度、 Δf が最大で 0.017 程度を達成した。

図 8.1-17 に PETIA と MOE-200T を種々の重量比で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%の濃度で添加し、Irgacure784 をモノマー総重量比 20wt.%になるように添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の Δn_{sat} と Δf のモノマー配合比依存性を示す。ここでホログラフィック格子の格子間隔は $0.5 \mu\text{m}$ とした。

図 8.1-11 から、 $\Delta f(\Delta n_{\text{sat}})$ を極大化するイオン液体モノマー重量比は 0.5 であることが分かり、開始剤添加濃度 4wt.%と比較して、より顕著にピークが見られた。



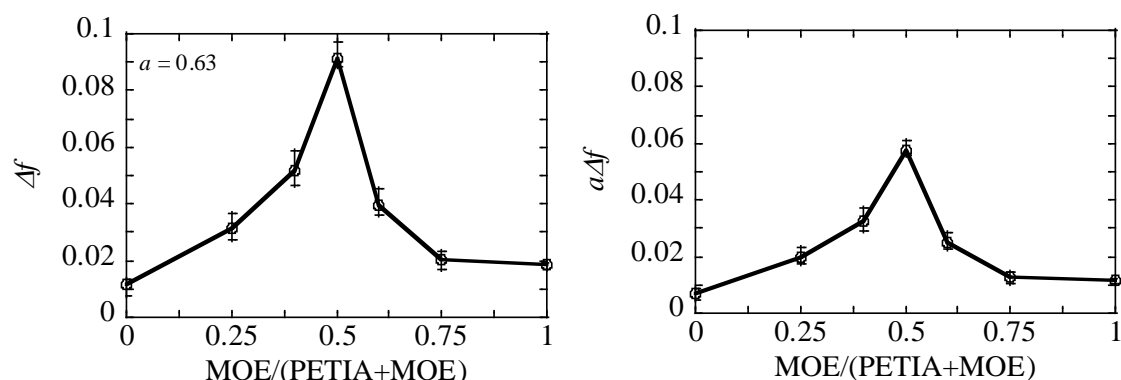
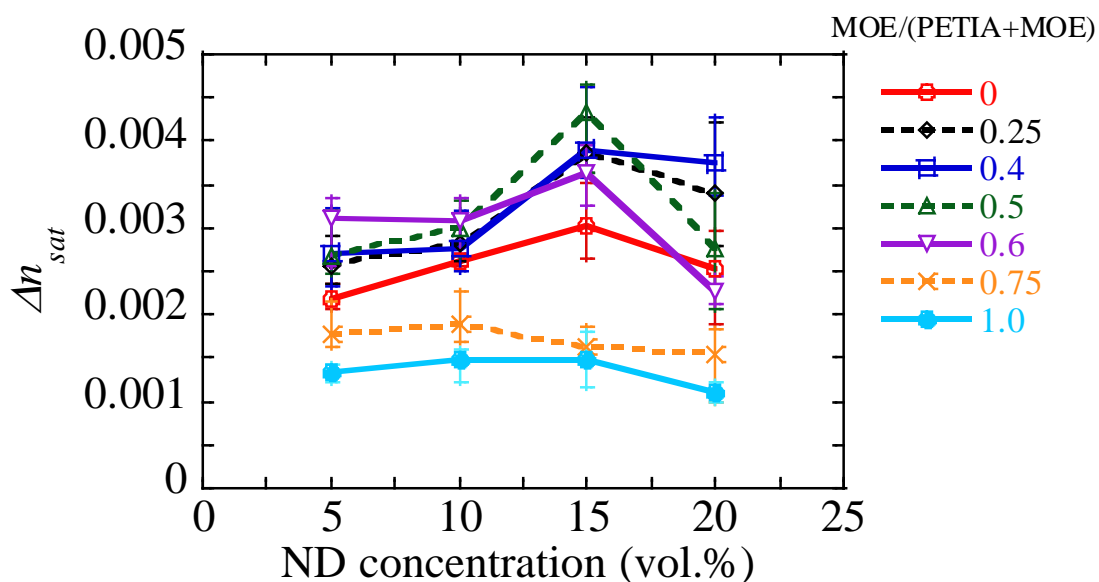


図 8.1-17 モノマー配合比依存性

(Irgacure784: 20wt.%, 露光波長: 532nm、露光強度: 1mW/cm²、格子間隔 $\Lambda = 0.5 \mu\text{m}$)

8.1.9. Δn_{sat} 及び Δf のナノダイヤモンド分散濃度依存性

図 8.1-18 に PETIA と MOE-200T をの重量比で配合したブレンドモノマーに、ND を種々の濃度で添加し、Irgacure784 をモノマー総重量比 4wt.% になるように添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の Δn_{sat} と Δf のモノマー配合比依存性を示す。ここでホログラフィック格子の格子間隔は $1.0 \mu\text{m}$ とした。図 8.1-18 から、モノマー配合比 0.75 を除いて、各モノマー配合比において Δf (Δn_{sat}) が極大値をとる ND 添加濃度は 15vol.% であることが分かる。



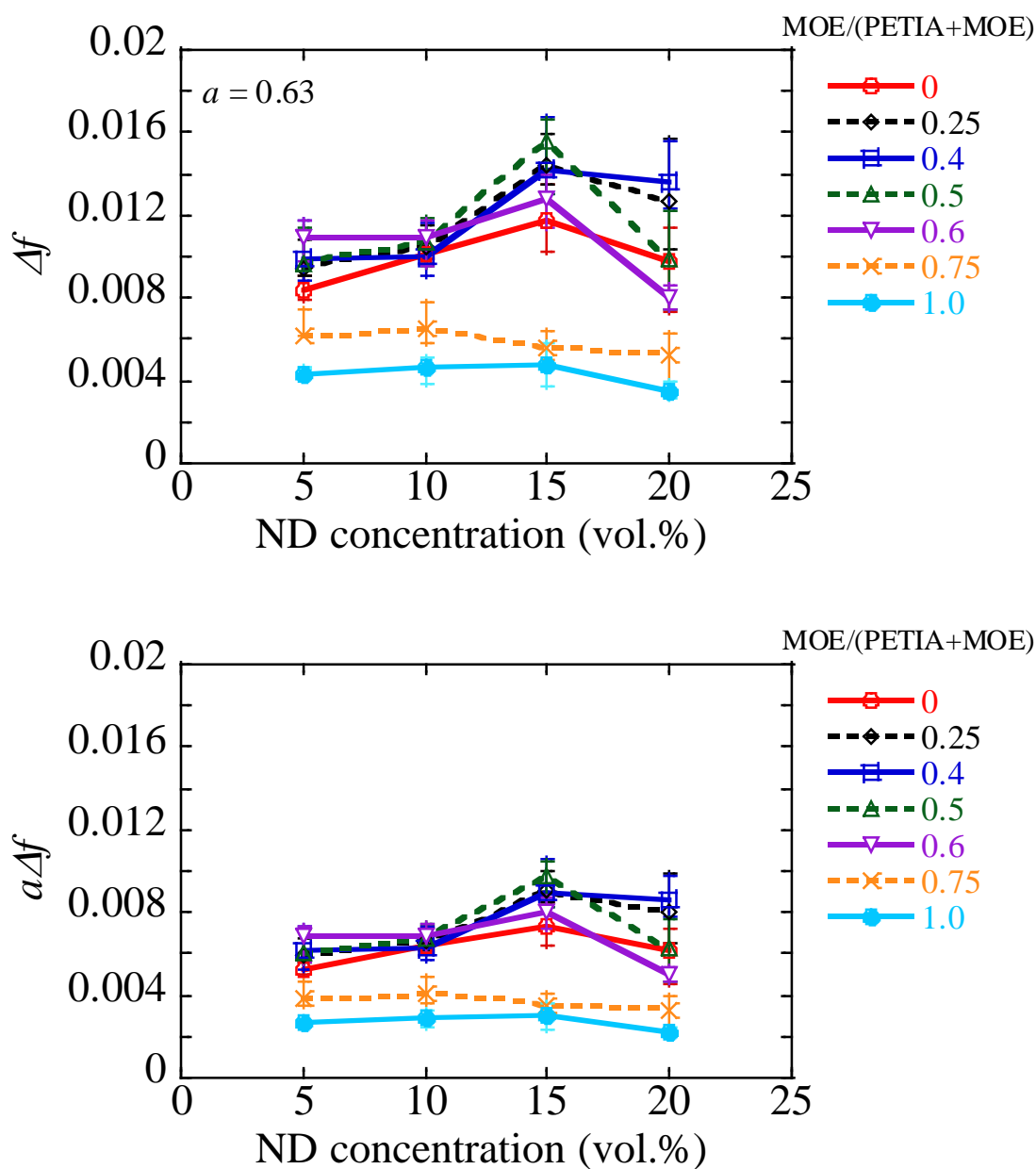


図 8.1-18 各モノマー配合比における ND 添加濃度依存性
(Irgacure784: 4wt.%、露光波長: 532nm、露光強度: 75 mW/cm²、格子間隔 $\Lambda = 1.0 \mu\text{m}$)

8.1.10. Δn_{sat} 及び Δf の開始剤添加濃度依存性

図 8.1-19 と図 8.1-20 に PETIA と MOE-200T を重量比 1:1 で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 をモノマー総重量比に対して種々の濃度で添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の Δn_{sat} と Δf の開始剤添加濃度依存性を示す。

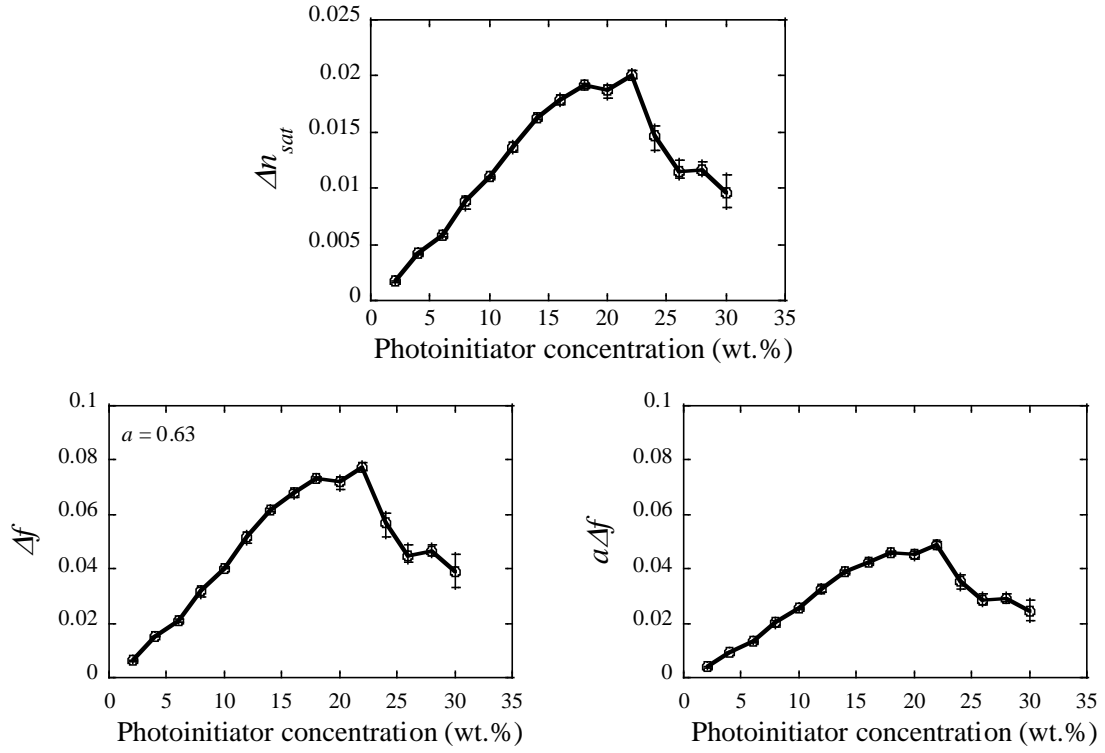


図 8.1-19 開始剤添加濃度依存性

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、露光波長: 532nm、露光強度: 5 mW/cm²、格子間隔 $\Lambda = 1.0 \mu\text{m}$)

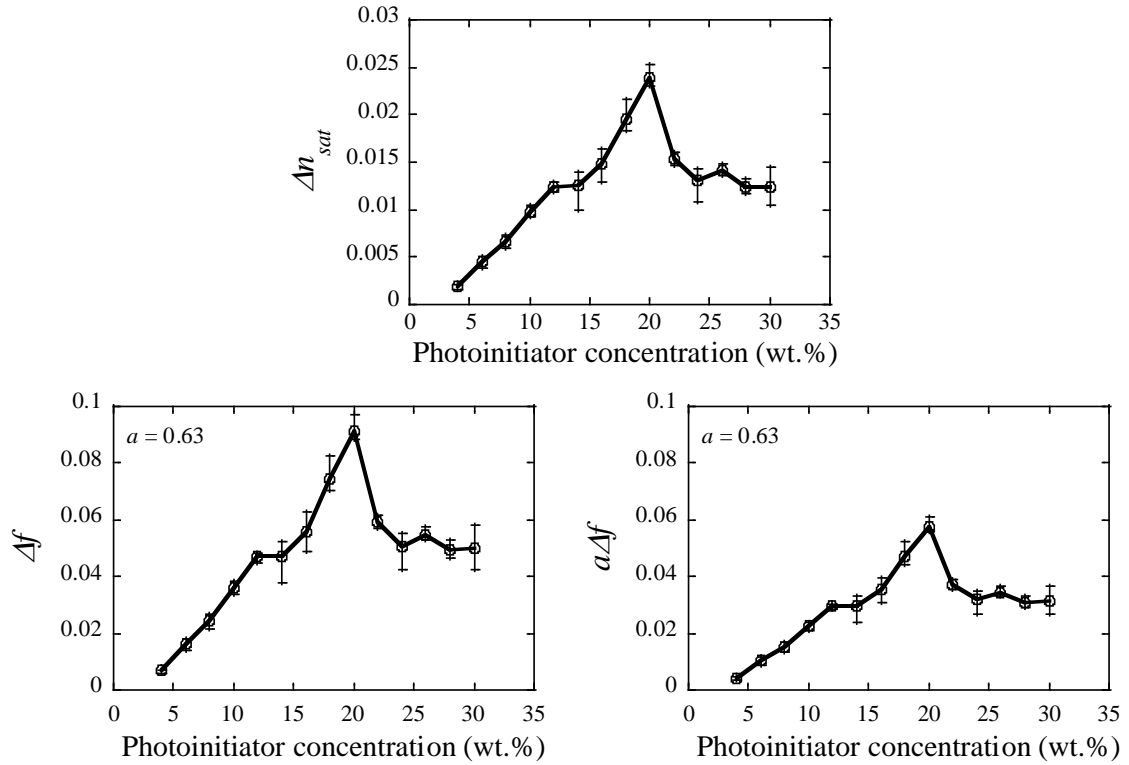


図 8.1-20 開始剤添加濃度依存性

(ND: 15vol.%, PETIA:MOE=1:1 in wt.%, 露光波長: 532nm、露光強度: 1 mW/cm²、格子間隔 $\Lambda = 0.5 \mu\text{m}$)

図 8.1-19 と図 8.1-20 から、 Δn_{sat} 及び Δf の極大値を取る最適な Irgacure784 添加濃度が存在することが分かった。 Δn_{sat} 及び Δf の極大値をとる Irgacure784 の最適な添加濃度は、格子間隔によらずおよそ 20wt.% 程度であることが分かり、特に格子間隔 $0.5 \mu\text{m}$ においてはより顕著に見て取れる。これは、6.5-4 節で述べたように記録光強度が比較的に低い $1 \sim 5 \text{ mW/cm}^2$ 、また開始剤添加濃度が 20wt.% において、最終重合変換が高く、最大重合速度が低い配合と相関性がある。故に、Irgacure784 を 20wt 添加した場合は、モノマーのポリマー化が遅延しながら十分に促進したことによって、ホログラフィック記録中におけるナノダイヤモンド微粒子の相互拡散が促進されたことが考えられる。

8.1.11. Δn_{sat} 及び Δf の記録光強度依存性

図 8.1-21 と図 8.1-22 に PETIA と MOE-200T を重量比 1:1 で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 をモノマー総重量比に対して 4 と 20wt.% の濃度で添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の Δn_{sat} と Δf の開始剤添加濃度依存性を示す。

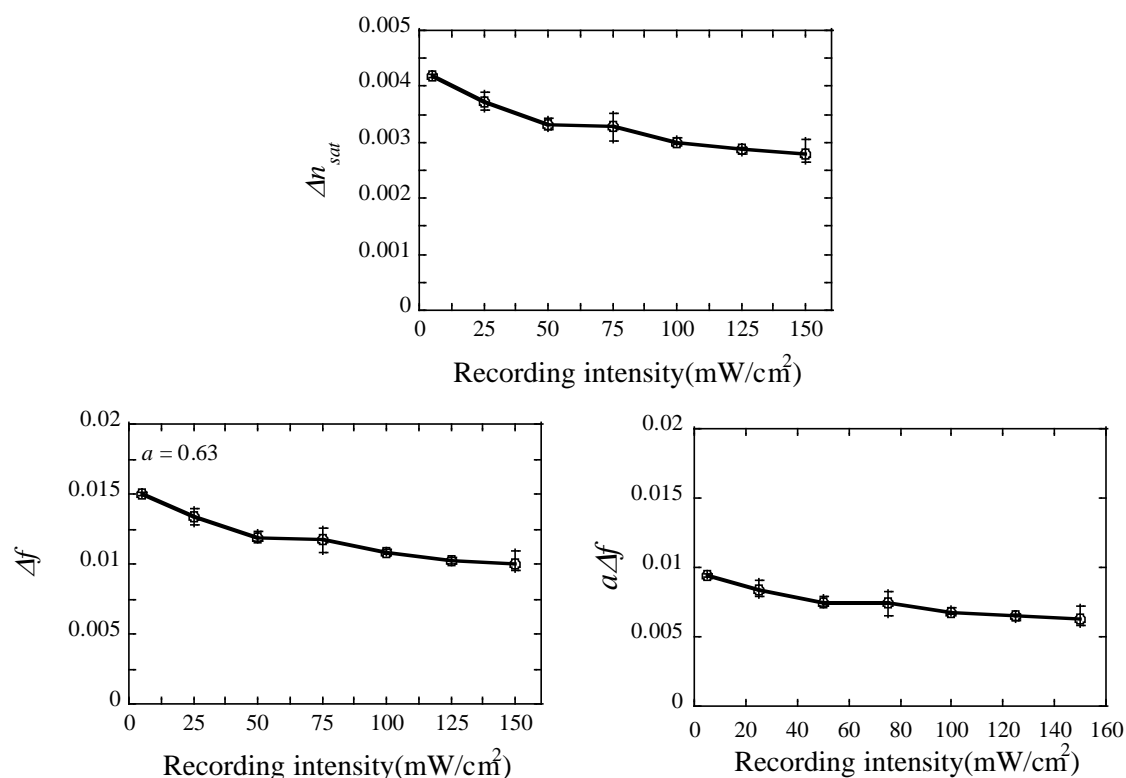


図 8.1-21 記録光強度依存性

(ND: 15vol.%, PETIA:MOE=1:1 in wt.%, Irgacure784: 4wt.%, 露光波長: 532nm、格子間隔 $\Lambda = 1.0 \mu\text{m}$)

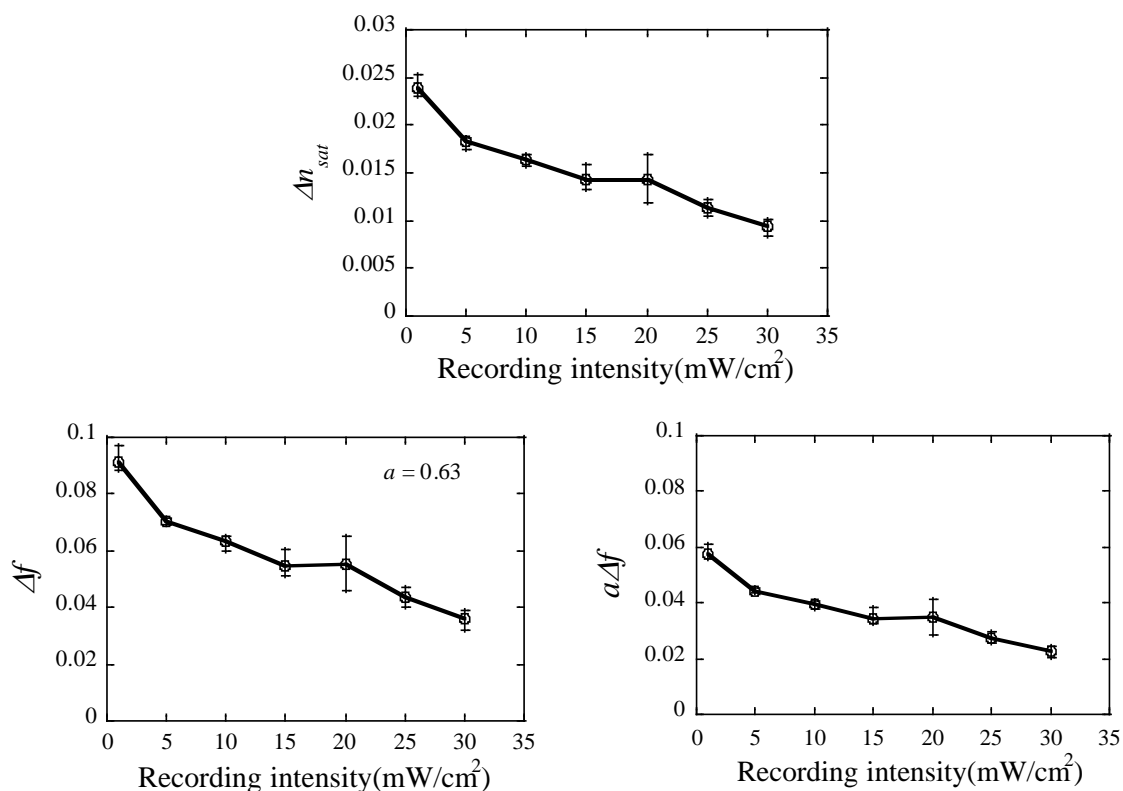


図 8.1-22 記録光強度依存性

(ND: 15vol.%, PETIA:MOE=1:1 in wt.%, Irgacure784: 20wt.%, 露光波長: 532nm、格子間隔 $\Lambda = 0.5 \mu\text{m}$)

図 8.1-21 及び図 8.1-22 から記録光強度の減少に伴い、 Δn_{sat} 及び Δf が増加する結果が得られた。これは 6.4-4 節で述べたように、記録光強度を減少させることによって α_f を増加させて R_p^{max} を低下させることができ、モノマーがポリマー化する架橋反応が遅延したことにより、重合反応が促進されたことが原因として考えられる。架橋反応が早いと、モノマーが重合したポリマーに捕獲され、重合しにくいモノマーが残存する可能性がある他、ナノ微粒子もポリマーに捕獲されてしまいホログラフィック記録中に相互拡散が上手く行われない。図 8.1-21 及び図 8.1-22 から、今回の開始剤添加濃度および記録光強度の条件では、比較的ナノ微粒子の相互拡散が促進されたことにより、これまで

で最も高い Δn_{sat} 及び Δf を得られことができ、 Δn_{sat} はおよそ 0.025、 Δf はおよそ 0.1 程度を達成した。

8.1.12. Δn_{sat} 及び Δf の格子間隔依存性

図 8.1-23 に PETIA と MOE-200T を重量比 1:1 で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 をモノマー総重量比に対して 4wt.%の濃度で添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の Δn_{sat} と Δf の開始剤添加濃度依存性を示す。図 8.1-23 から、格子間隔 0.5 μm と比較して 1.0 μm の方が $\Delta f(\Delta n_{sat})$ が約 35%程度増加した。この原因として、格子間隔が狭くなると散乱の影響が大きくなり干渉縞の明暗のコントラストが低下し、明部と暗部のモノマーの重合の進行の差が小さくなり、これによってモノマーとナノ微粒子の相互拡散が低下したことが考えられる。3.2-2 節で述べたように、格子間隔が狭いほうが Q 値を増大化させることができるため、 $\Delta f(\Delta n_{sat})$ は格子間隔が狭い条件で、高い数値を得ることが必要である。従って、格子間隔 0.5 μm での $\Delta f(\Delta n_{sat})$ を増大化が必要である。

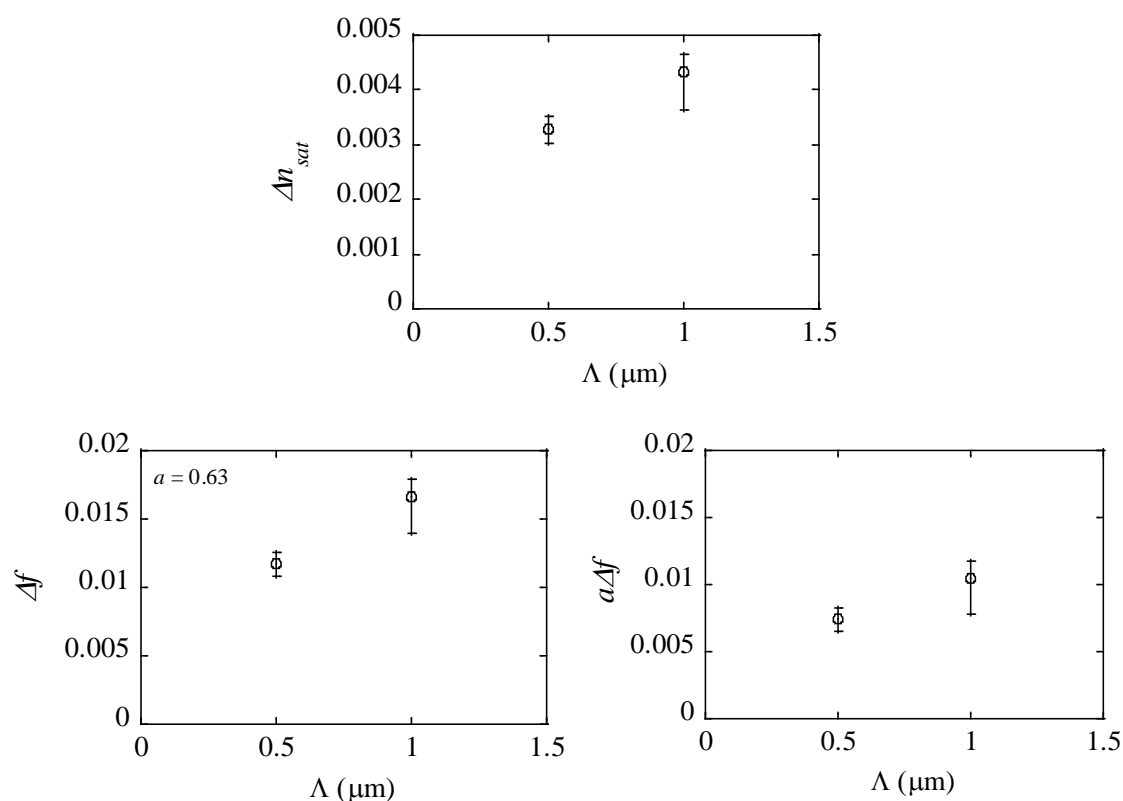


図 8.1-23 格子間隔依存性

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 4wt.%、露光波長: 532nm、記録光強度: 75mW/cm²)

図 8.1-24 に PETIA と MOE-200T を重量比 1:1 で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 をモノマー総重量比に対して 20wt.%の濃度で添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の Δn_{sat} と Δf の開始剤添加濃度依存性を示す。図 8.1-24 から、格子間隔の違いにより、 $\Delta f(\Delta n_{sat})$ はほとんど変化しないことが分かり、これは図 8.1-23 の開始剤添加濃度 4wt.%とは異なる結果が得られた。これは、記録光強度が 75mW/cm² から 5mW/cm² に低下したことで、散乱の影響が低下したことが考えられる。

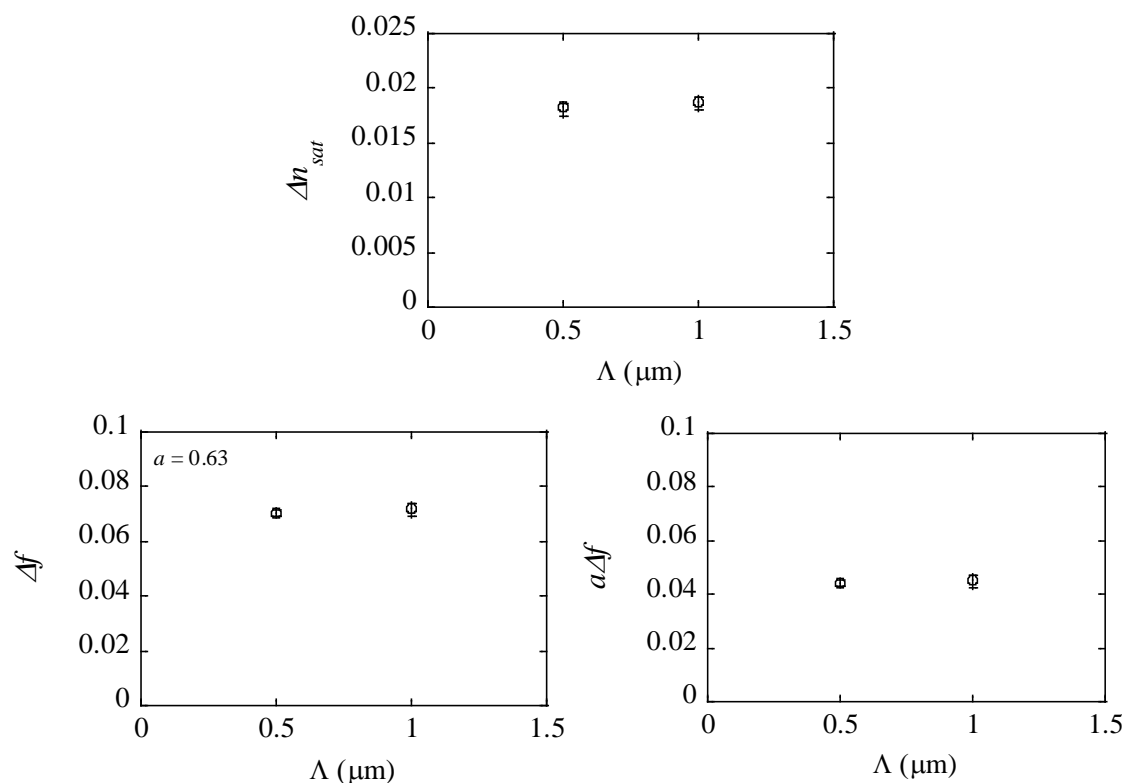


図 8.1-24 格子間隔依存性

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 20wt.%、露光波長: 532nm、記録光強度: 5mW/cm²)

8.1.13. Δn_{sat} の表面修飾基の影響

次に種々の表面修飾を有する ND を様々なモノマーとの分散性を評価し、分散性の良かったモノマーの Irgacure784 をモノマー総重量比に対して 4wt.%添加したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の Δn_{sat} について評価した。前節までの ND はアクリル修飾基を有する ND を用いていた。しかし、アクリル基を有するため ND 自身が重合に関与する可能性があり、これによってホログラフィック記録中における ND の相互拡散が阻害されることが考えられる。故に、更なるナノダイヤモンド-

ポリマーコンポジットホログラフィック格子の Δn_{sat} を向上させるには、表面修飾がアクリル基を有しない ND を用いるほうが適切であるといえる。よって、ここではアクリル基を有しない ND を用いたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットのホログラフィック記録について試験した結果について述べる。

(a) ヘキシル表面修飾

図 8.1-25 に使用した MIBK 分散ヘキシル修飾 ND 溶液を示す。



図 8.1-25 MIBK 分散ヘキシル修飾 ND ゴルの外観

表 8.1-3 に MIBK 分散ヘキシル修飾 ND 溶液を用いて、NPC の組成比が ND 添加濃度 1vol.%、モノマー濃度 99vol.%となるように配合した場合の分散性の評価結果と、分散性が良好なものに対してホログラフィック記録を実施した結果について示す。

表 8.1-3 ヘキシル修飾 ND と各モノマーとの分散性及びホログラフィック記録結果

モノマー	分散性	ホロ記録	コメント
PETIA	○	○	分離せず、分散性が良好
PETRA	×	×	溶剤を飛ばしている途中に分離
EVECRYL 11	×	×	溶剤を飛ばしている途中に分離
EVECRYL 145	×	×	溶剤を飛ばしている途中に分離
EVECRYL 160S	×	×	溶剤を飛ばしている途中に分離
ADC-P	○	○	分離せず、分散性が良好
MOE-200T	×	×	溶剤を飛ばしている途中に分離
UV2000	△	×	溶剤を飛ばしている途中にやや分離
UV3000	×	×	溶剤を飛ばしている途中に分離

図 8.1-26 に屈折率変調振幅の動特性の結果を示す。図 8.1-26 から、配合したモノマーによらず波長 532nm における Δn_{sat} よりも、波長 633nm における Δn_{sat} の方が高いことが分かる。これは、アクリル修飾 ND を用いた場合と比較して、ヘキシル修飾 ND のモ

ノマーへの分散性が低下し、ヘキシル修飾 ND が凝集したことによる散乱の影響により、波長 532nm における回折効率が低下したことが考えられる。実際に、ND 添加濃度を 5vol.% まで増加させると、ND 微粒子が沈殿している様子を確認した。

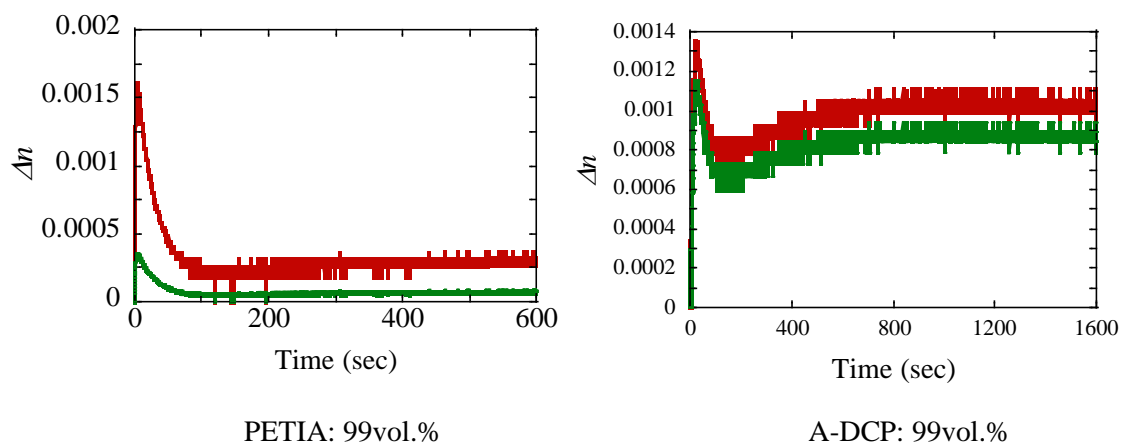


図 8.1-26 屈折率変調振幅動特性

(ND: 1vol.%, Irgacure784: 4wt.%, 格子間隔 1.0 μm 、記録光強度: 75mW/cm²)

(b) アルキル表面修飾

図 8.1-27 に使用したトルエン分散アルキル修飾 ND 溶液を示す。

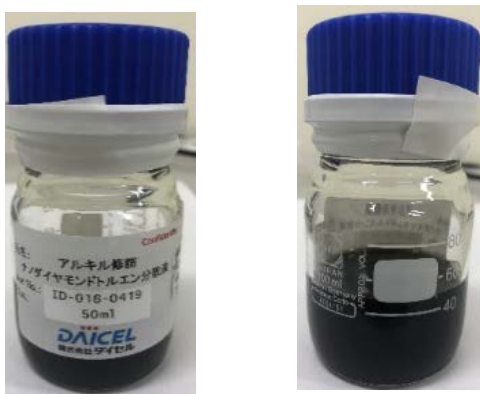


図 8.1-27 トルエン分散アルキル修飾 ND ゾルの外観

表 8.1-4 にトルエン分散アルキル修飾 ND 溶液を用いて、NPC の組成比が ND 添加濃度 1vol.%、モノマー濃度 99vol.% となるように配合した場合の分散性の評価結果と、分散性が良好なものに対してホログラフィック記録を実施した結果について示す。

表 8.1-4 アルキル修飾 ND と各モノマーとの分散性及びホログラフィック記録結果

モノマー	分散性	ホロ記録	コメント
PETIA	×	×	溶剤を飛ばしている途中に分離
PETRA	△	○	溶剤を飛ばしている途中に分離
EVECRYL 11	○	×	分離せず、分散性が良好
EVECRYL 145	×	×	溶剤を飛ばしている途中に分離
EVECRYL 160S	△	○	溶剤を飛ばしている途中に分離
ADC-P	△	○	溶剤を飛ばしている途中に分離
MOE-200T	×	×	溶剤を飛ばしている途中に分離
UV2000	×	×	溶剤を飛ばしている途中に分離
UV3000	×	×	溶剤を飛ばしている途中に分離

図 8.1-28 に屈折率変調振幅の動特性の結果を示す。図 8.1-28 から、配合したモノマーによらず波長 532nm における Δn_{sat} よりも、波長 633nm における Δn_{sat} の方が高いことが分かる。これ先ほどヘキシル修飾で述べたように、アクリル修飾 ND を用いた場合と比較して、アルキル修飾 ND のモノマーへの分散性が低下し、アルキル修飾 ND が凝集したことによる散乱の影響により、波長 532nm における回折効率が低下したことが考えられる。実際に、ND 添加濃度を 5vol.%まで増加させると、ND 微粒子が沈殿している様子を確認した。しかし、ヘキシル修飾を用いた場合と比較して、ホログラフィック格子の形成が明瞭に確認できた。

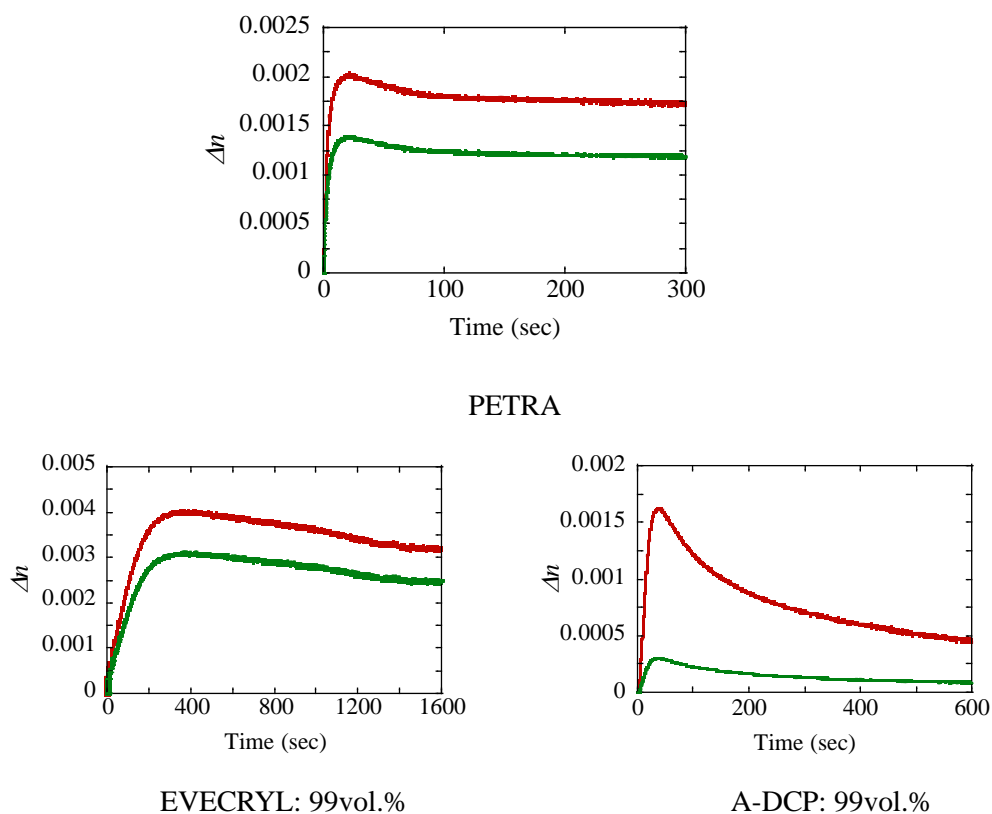


図 8.1-28 屈折率変調振幅動特性

(ND: 1vol.%, Irgacure784: 4wt.%, 格子間隔 1.0 μm 、記録光強度: 75mW/cm²)

(c) メタクリル表面修飾

図 8.1-29 に使用した THF 分散メタクリル修飾 ND 溶液を示す。



図 8.1-29 THF 分散メタクリル修飾 ND ゾルの外観

表 8.1-5 に THF 分散メタクリル修飾 ND 溶液を用いて、NPC の組成比が ND 添加濃度 1vol.%、モノマー濃度 99vol.%となるように配合した場合の分散性の評価結果について示す。表 8.1-3 から、PETIA と MOE との配合した時の分散性が良好であったが、ホログラフィック記録露光によって、ホログラフィック格子を形成することはできなかった。これは、配合時に明確に ND 微粒子が分離している様子は見られなかったが、やや白濁しているのが確認でき、モノマーと配合すると ND 微粒子が凝集することが分かった。これもホログラフィック形成が出来なかった原因と考えられる。

表 8.1-5 メタクリル修飾 ND と各モノマーとの分散性及びホログラフィック記録結果

モノマー	分散性	ホロ記録	コメント
PETIA	○	×	分離しないがやや白濁
PETRA	×	×	攪拌して数分後に分離
EVECRYL 11	×	×	攪拌して数分後に分離
EVECRYL 145	×	×	攪拌して数分後に分離
EVECRYL 160S	×	×	攪拌して数分後に分離
ADC-P	×	×	攪拌して数分後に分離
MOE-200T	○	×	分離しないがやや白濁
UV2000	×	×	攪拌して数分後に分離
UV3000	×	×	攪拌して数分後に分離

(d) PPG(ポリプロピレングリコール)表面修飾

図 8.1-30 に使用した MIBK 分散 PPG 修飾 ND 溶液を示す。

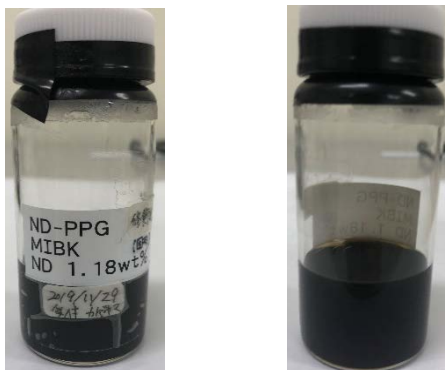


図 8.1-30 MIBK 分散 PPG 修飾 ND ゼルの外観

表 8.1-6 に MBK 分散 PPG 修飾 ND 溶液を用いて、NPC の組成比が ND 添加濃度 10vol.%、モノマー濃度 90vol.%となるように配合した場合の分散性の評価結果と、分散性が良好なものに対してホログラフィック記録を実施した結果について示す。

表 8.1-6 PPG 修飾 ND と各モノマーとの分散性及びホログラフィック記録結果

モノマー	分散性	ホロ記録	コメント
PETIA	○	×	分離せず、分散性が良好
PETRA	○	×	分離せず、分散性が良好
TMPTA	○	×	分離せず、分散性が良好
EVECRYL 160S	○	×	分離せず、分散性が良好
ADC-P	○	×	分離せず、分散性が良好
UV2000	○	×	分離せず、分散性が良好
UV3000	○	×	分離せず、分散性が良好
EVECRYL145	○	○	分離せず、分散性が良好
MOE-200T	×	×	溶剤揮発中に分離

図 8.1-31 に屈折率変調振幅の動特性の結果を示す。図 8.1-31 から、 Δn_{sat} は 0.002 程度の結果が得られたが、これまで非アクリル修飾 ND と同様に、アクリル修飾 ND を用いた場合として、以前 Δn_{sat} が低い値が得られた。しかし、PPG 修飾 ND を用いた場合は、ND 添加濃度を 10vol.%まで増加させることができ、分散性もこれまでの非アクリル修飾 ND を用いた場合と比較して良好であった。

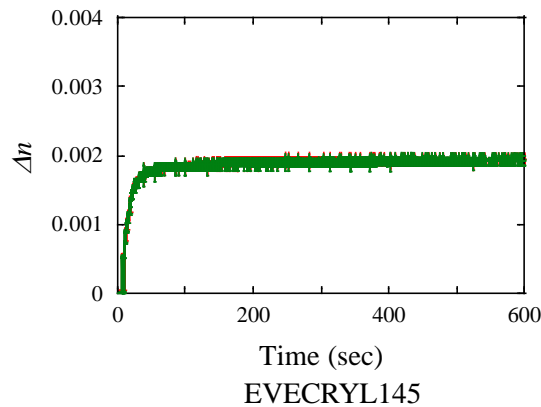


図 8.1-31 屈折率変調振幅動特性

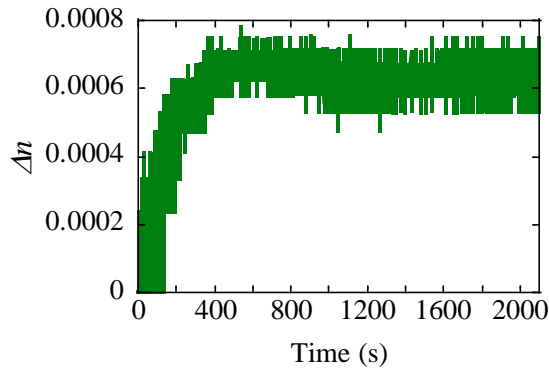
(ND: 10vol.%, Irgacure784: 4wt.%, 格子間隔 0.5 μm 、記録光強度: 75mW/cm²)

アクリル基を持たない種々の表面修飾基をもつ ND のモノマーとの分散性は、各 ND 表面修飾基によりそれぞれ大きく異なる結果を示した。しかし、ND との分散性が良好なモノマーであっても、ホログラフィック記録を行うと格子が形成できず、また形成したとしても非常に回折効率が低く、肉眼ではホログラフィック格子が確認できないものも多数存在した。結論として、アクリル基ではない非アクリル修飾をもつ ND を用いたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットはまだまだ試験中であり、今後さらにホログラフィック記録について究明する必要がある。

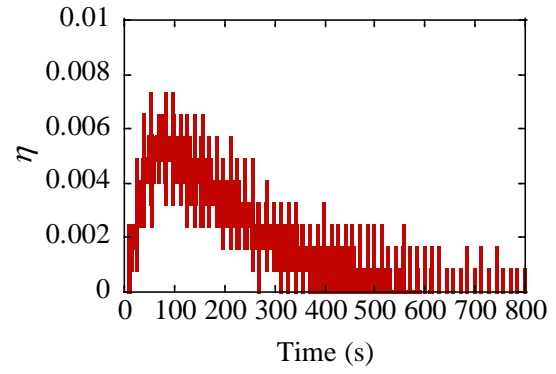
8.1.14. ナノダイヤモンド無分散時における Ti 格子形成の影響

ここでは、ND 無添加時におけるナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットのホログラフィック記録過程における Ti 格子の形成について述べる。これは開始剤に含まれる Ti 結合分子が、開始剤が反応後に明部から暗部へ拡散し、ND ではなく Ti 結合分子による格子が形成している可能性を追求する必要があるためである。これまでに得られた Δn_{sat} 及び Δf は ND の相互拡散によって形成される ND 相の格子によるものであるとしてきた。しかし実際はこれに加えて、Ti 結合分子の格子によってこの Δn_{sat} 及び Δf が得られた可能性がある。故に、ND を添加しない場合におけるナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットのホログラフィック記録を測定することにより、Ti 結合分子による格子形成について調べる。

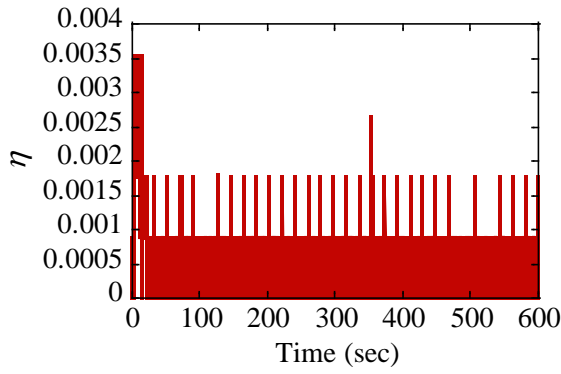
図 8.1-26 から図 8.1-41 に種々の条件における ND 無分散時におけるホログラフィック記録特性の結果について示す。測定条件によって、ホログラフィック格子が形成する場合と、形成しない場合が存在し、形成した場合には屈折率変調振幅動特性(@532nm)のグラフを、形成しない場合には、回折効率動特性(@633nm)のグラフを示す。



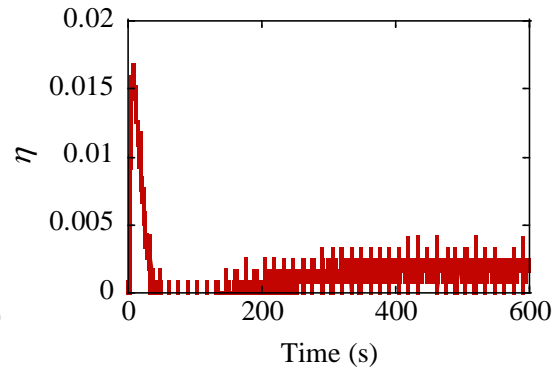
☒ 8.1-32 $\Lambda=0.5\ \mu\text{m}$
 PETIA:MOE=1:1 in wt.%
 Irgacure784: 4wt.%
 @1mW/cm²



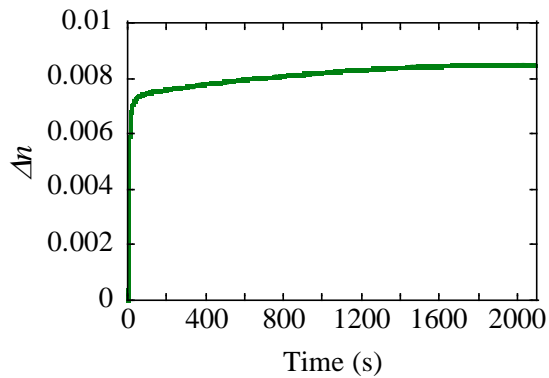
☒ 8.1-33 $\Lambda=2.0\ \mu\text{m}$
 PETIA:MOE=1:1 in wt.%
 Irgacure784: 4wt.%
 @1mW/cm²



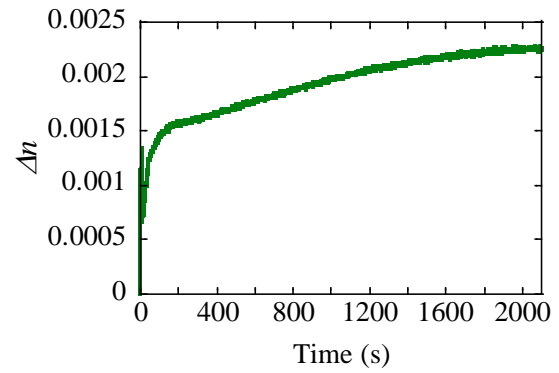
☒ 8.1-34 $\Lambda=0.5\ \mu\text{m}$
 PETIA:MOE=1:1 in wt.%
 Irgacure784: 4wt.%
 @50mW/cm²



☒ 8.1-35 $\Lambda=2.0\ \mu\text{m}$
 PETIA:MOE=1:1 in wt.%
 Irgacure784: 4wt.%
 @20mW/cm²



☒ 8.1-36 $\Lambda=0.5\ \mu\text{m}$
 PETIA:MOE=1:1 in wt.%
 Irgacure784: 20wt.%



☒ 8.1-37 $\Lambda=2.0\ \mu\text{m}$
 PETIA:MOE=1:1 in wt.%
 Irgacure784: 20wt.%

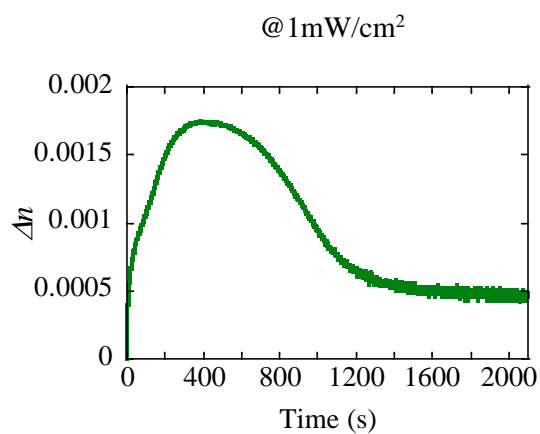


図 8.1-38 $\Lambda=0.5\ \mu\text{m}$
 PETIA:MOE=1:1 in wt. %
 Irgacure784: 20wt. %
 @50mW/cm²

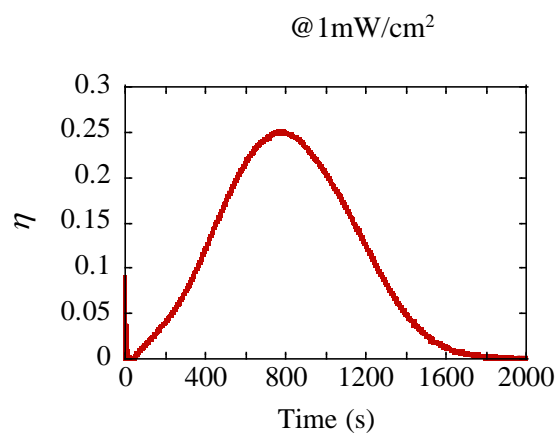


図 8.1-39 $\Lambda=2.0\ \mu\text{m}$
 PETIA:MOE=1:1 in wt. %
 Irgacure784: 20wt. %
 @20mW/cm²

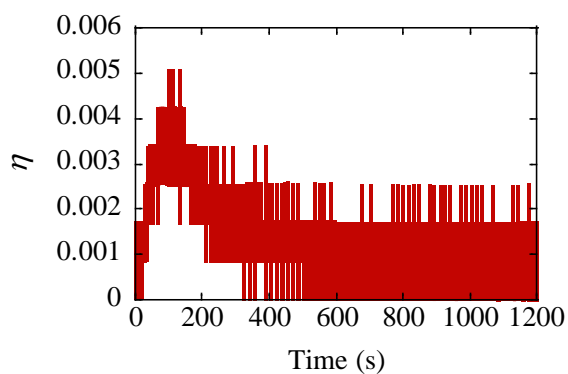


図 8.1-40 $\Lambda=0.5\ \mu\text{m}$
 PETIA のみ
 Irgacure784: 4wt. %
 @1mW/cm²

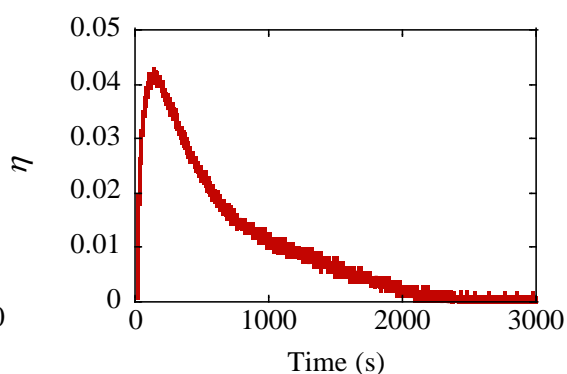


図 8.1-41 $\Lambda=2.0\ \mu\text{m}$
 PETIA のみ
 Irgacure784: 4wt. %
 @1mW/cm²

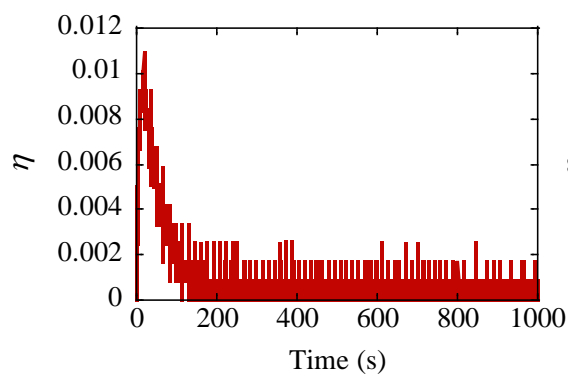


図 8.1-42 $\Lambda=0.5\ \mu\text{m}$
 PETIA のみ
 Irgacure784: 4wt. %

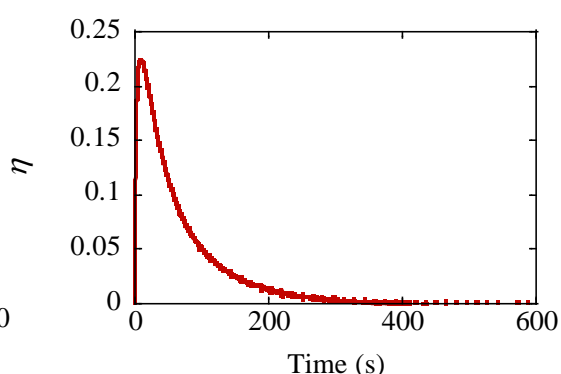


図 8.1-43 $\Lambda=2.0\ \mu\text{m}$
 PETIA のみ
 Irgacure784: 4wt. %

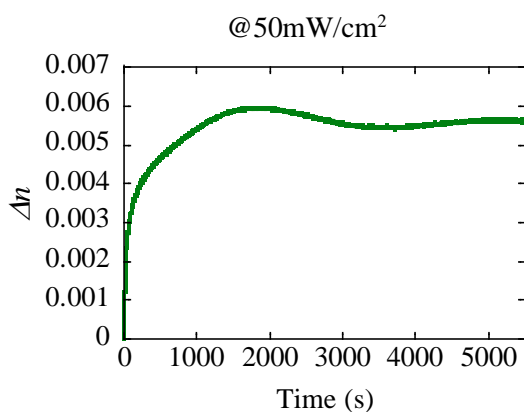


図 8.1-44 $\Lambda=0.5 \mu\text{m}$

PETIA のみ

Irgacure784: 20wt. %

@1mW/cm²

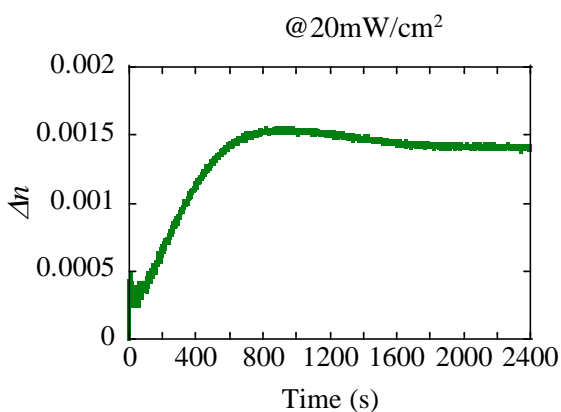


図 8.1-45 $\Lambda=2.0 \mu\text{m}$

PETIA のみ

Irgacure784: 20wt. %

@1mW/cm²

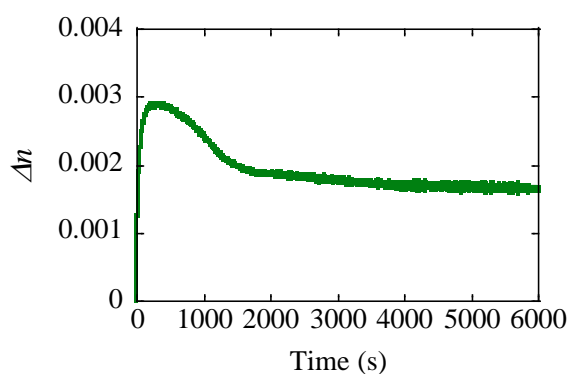


図 8.1-46 $\Lambda=0.5 \mu\text{m}$

PETIA のみ

Irgacure784: 20wt. %

@50mW/cm²

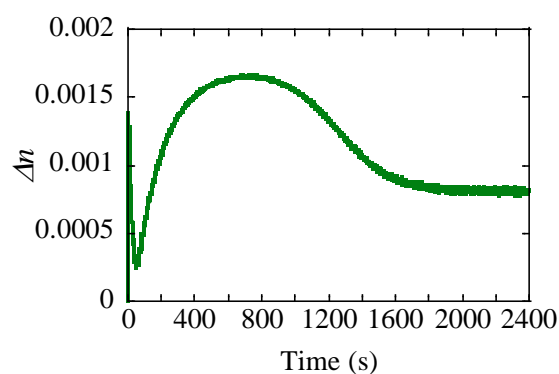


図 8.1-47 $\Lambda=2.0 \mu\text{m}$

PETIA のみ

Irgacure784: 20wt. %

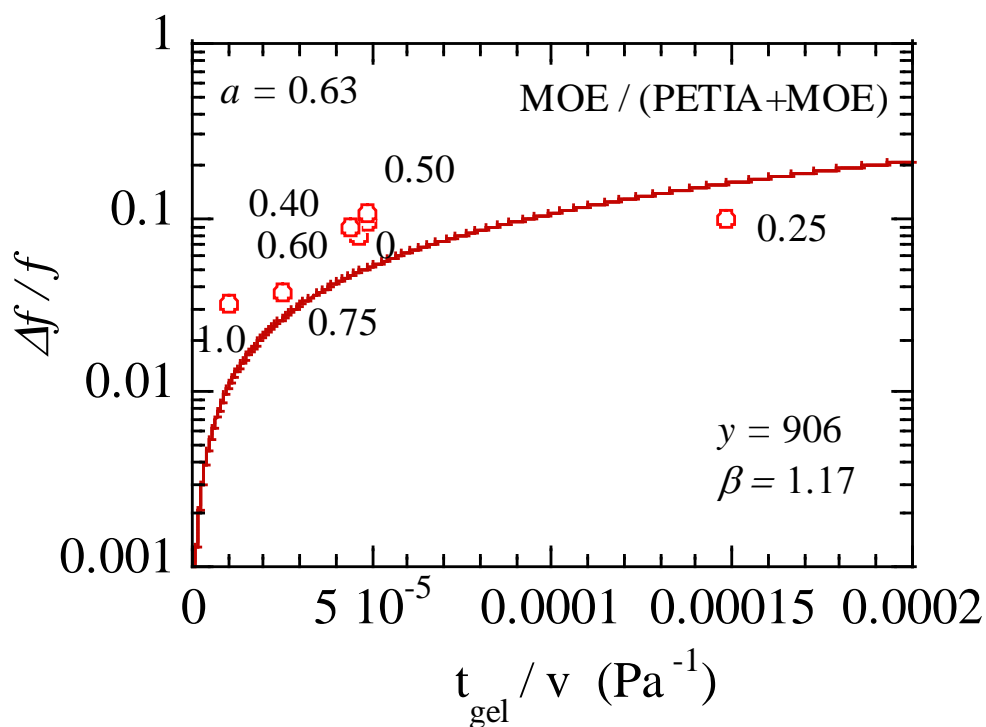
@20mW/cm²

図 8.1-32 及び 8.9-47 から、PETIA と MOE 及び PETIA のみのモノマーに開始剤添加濃度 20wt.% 添加時、ホログラフィック格子の形成が確認でき、Ti 結合分子による格子が形成していることが分かった。記録光強度が 50mW/cm² の場合よりも、1mW/cm² において Δn_{sat} が増加したのは、記録光強度を低下させたことによって、重合速度が遅延し、Ti 結合分子の相互拡散が促進したことが考えられる。よって、実際の ND の相互拡散による Δn_{sat} 及び Δf として算出されたものは、この Ti 結合分子による格子の影響を考慮する必要がある。Ti が ND と同様比較的高い光の屈折率を有するため、Ti 結合分子による格子の影響はかなり大きいものであると考えられる。次節の 8.2 節では、より視覚的にナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子中の ND および Ti の分布

を測定することにより、ホログラフィック格子の構造について究明したことについて述べる。

8.1.15. ナノダイヤモンド体積空間変調度とゲル化時間および粘度依存性

図 8.1-48 と図 8.1-49 に ND15vol.% 添加時の各開始剤添加濃度における NPC サンプルの $\Delta f/f$ と t_{gel}/v のモノマー配合比(MOE/PETIA+MOE))依存性と式(7.6-1)によるフィッティング結果を示す。図 8.1-42 と図 8.1-43 から、MOE 添加濃度の増加に伴い、拡散のモデルの式とは異なる結果が得られた。これは、7.4 節で述べたように PETIA よりも粘度の低い MOE 添加濃度が増加しても、NPC の粘度は逆に増加する傾向が得られたことや、ゲル化時間は開始剤添加濃度 4wt.% では、モノマー配合比 0.5 で極小値をとる結果が得られ、また開始剤添加濃度 20wt.% では MOE 添加濃度が増加するにつれてゲル化時間が低下する傾向が見られたことが考えられる。従って、粘度の低下による相互拡散の促進により、 $\Delta f/f$ を増加させるには、MOE は可塑剤としての役割は果たしていないことになる。よって、今後の検討項目として、NPC の粘度低下による $\Delta f/f$ の向上を目的として MOE とは異なる低粘度単官能モノマーを添加することが挙げられる。ただし、低粘度単官能モノマーはホストモノマーに比べて重合に関与せず、ホログラフィック記録終了後も、ホログラフィック格子に残存することが考えられる。それによって、一度相互拡散したナノ微粒子が再び、暗部から明部へ相互拡散し、ホログラフィック格子を劣化させる可能性がある。よって、添加する可塑剤は少量であることが好ましいと言える。



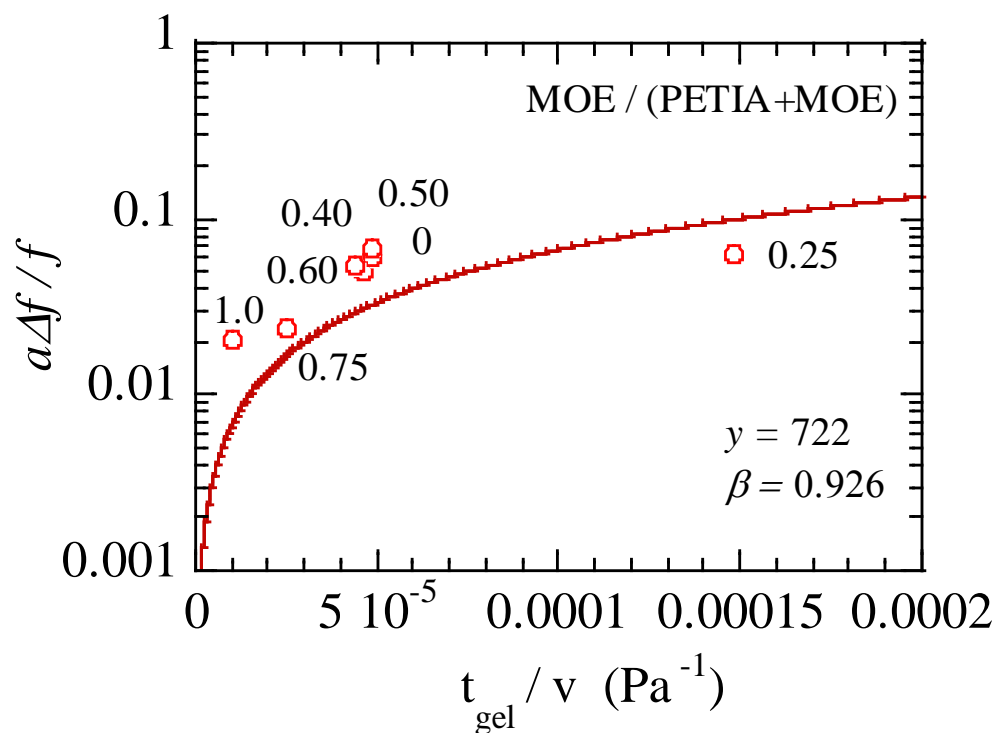
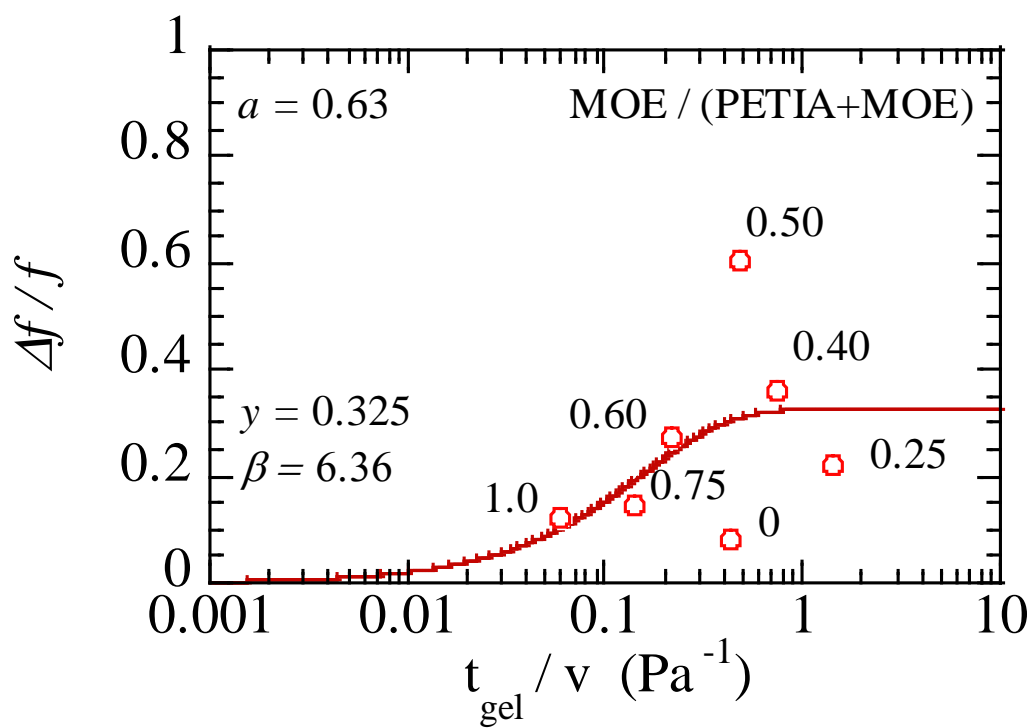


図 8.1-48 各モノマー配合比における NPC の $\Delta f/\bar{f}-t_{\text{gel}}/v$ 依存性とフィッティング結果 ($\Lambda = 0.5 \mu\text{m}$ 、 $k_B T = 298 \text{ J}$ 、Irgacure784: 4wt.%)



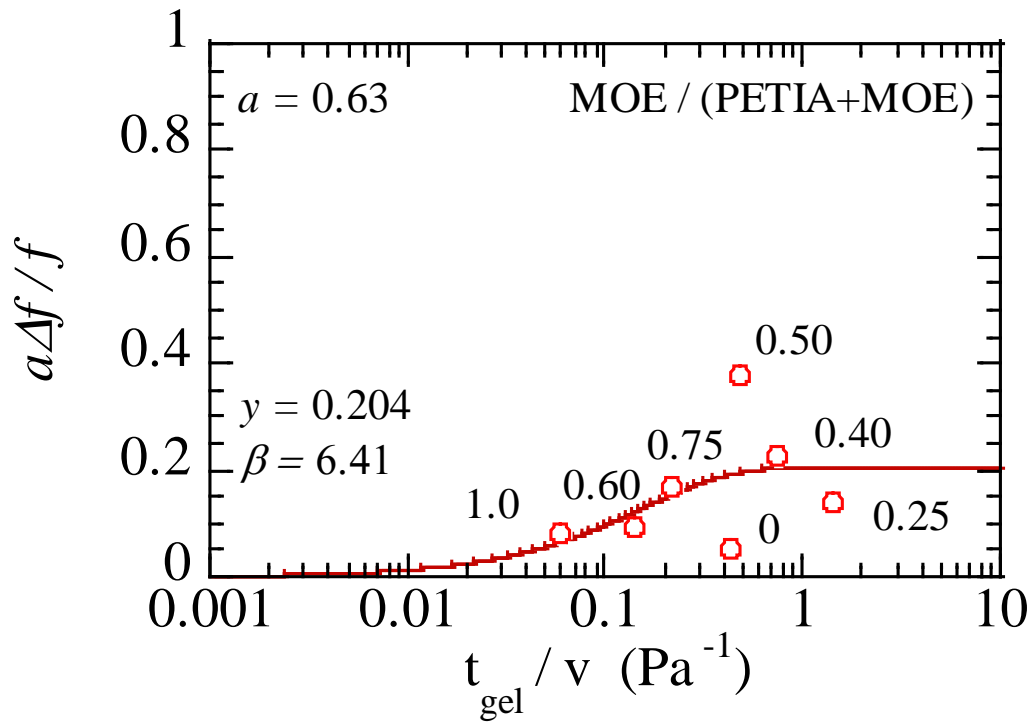


図 8.1-49 各モノマー配合比における NPC の $\Delta f/\bar{f} \cdot t_{\text{gel}}/\nu$ 依存性とフィッティング結果
($\Lambda = 0.5 \mu\text{m}$ 、 $k_B T = 298 \text{ J}$ 、Irgacure784: 20wt.%)

8.1.16. 結論

ND を種々の条件で配合したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットサンプルを作成し、ホログラフィック記録性能の一つである $\Delta n_{\text{sat}}^{\text{opt}}$ を測定することで、中性子屈折率変調振幅におけるナノ微粒子空間変調振幅 Δf を増加させることにより、ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子の中性子屈折率変調振幅 $\Delta n_{\text{sat}}^{\text{neu}}$ を増加させることを試みると共に、ホログラフィック記録特性について評価した。

第一に、モノマー配合比依存性の測定結果から、各 ND 添加濃度に対して、 $\Delta f(\Delta n_{\text{sat}})$ を極大化する最適な配合比が存在することが分かった。これは、PETIA よりも屈折率の低い MOE の添加量が増加したことにより、硬化後のポリマー屈折率とナノ微粒子の屈折率差が増加したことと、MOE の添加量が増加すると、ND のモノマーへの分散性が低下することが考えられる。また、開始剤添加濃度 4wt.% の場合では、ND 添加濃度 15vol.% において Δn_{sat} が最大で 0.0045 程度、 Δf が最大で 0.017 程度を達成した。開始剤添加濃度 20wt.% の場合では、開始剤添加濃度 4wt.% の場合と比較して、より顕著に $\Delta f(\Delta n_{\text{sat}})$ の極大値が存在することが分かり、 Δn_{sat} が最大で 0.025 程度、 Δf が最大で 0.1 程度を達成した。

第二に、ナノダイヤモンド分散濃度依存性の測定結果から、各モノマー配合比において、 $\Delta f(\Delta n_{sat})$ を極大化する ND 添加濃度は 15vol.%であることが分かった。これは、モノマーより屈折率が高い ND 添加濃度が増加したことに加え、ND 添加濃度が 20vol.%の場合は、15vol.%の場合と比較して ND の分散性が著しく低下したことが考えられる。

第三に、開始剤添加濃度依存性から、格子間隔によらず、 $\Delta f(\Delta n_{sat})$ を極大化する開始剤添加濃度は約 20wt.%であることが分かった。この原因として、前述の 8.1.14 節及び後述の 8.2.5 節で述べるように、ND 微粒子の相互拡散に加えて、光の屈折率が高い Ti 原子を含む開始剤又は開始剤が分解して生成できる Ti 結合分子の相互拡散が考えられる。従って、開始剤を高濃度に添加した場合の $\Delta f(\Delta n_{sat})$ は、ND 微粒子のみの相互拡散ではないと考えられる。また、開始剤を高濃度に添加したことにより分散性の低下が考えられる。実際に、開始剤添加濃度約 20～30wt.%で作成したサンプルでは開始剤が分散せずに、析出しているのを確認した。これによって、開始剤添加濃度約 20～30wt.%で $\Delta f(\Delta n_{sat})$ が低下したと考えられる。

第四に、記録光強度依存性の結果から、開始剤添加濃度によらず、記録光強度が低下するにつれて、 $\Delta f(\Delta n_{sat})$ が増大する結果が得られた。これは、6.5.4 節で述べたように、重合光強度が低下したことによる最終重合変換率の増加及び最大重合速度の低下により、ND 微粒子の相互拡散が促進されたことが考えられる。

第五に、格子間隔依存性の結果から、開始剤添加濃度によらず、平均値ではなくエラーバーの範囲内で、 $\Delta f(\Delta n_{sat})$ は格子間隔に大きく依存しなかった。しかし、開始剤添加濃度 4 と 20wt.%添加時における記録光強度はそれぞれ異なっているため、純粋な格子間隔の比較をするには、測定条件を揃える必要がある。

第六に、アクリル修飾 ND を用いた場合の $\Delta f(\Delta n_{sat})$ のさらなる増大化を目指して、種々の非アクリル修飾 ND を用いた場合の NPC 作成とホログラフィック記録特性について測定した。非アクリル修飾 ND は、アクリル修飾 ND を用いた場合と比較して、各モノマーへの分散性が低く、ヘキシル、アルキル、メタクリル修飾 ND は分散性が良好であったモノマーに対して 2vol.%、PPG 修飾 ND を用いた場合では 10vol.%しか添加濃度を増加させることができなかった。またホログラフィック格子が生成できても、アクリル修飾 ND を用いた場合に比べ、 $\Delta f(\Delta n_{sat})$ はいずれも低い傾向が見られた。

第七に、ND 無分散せずにモノマーと開始剤のみを配合したサンプルにホログラフィック記録を行い、Ti 結合分子の影響を明らかにするために測定を行った。測定結果から、格子間隔によらず開始剤添加濃度 20wt.%において、ホログラフィック格子が形成することを確認した。よって、実際の ND の相互拡散による Δn_{sat} 及び Δf として算出されたものは、この Ti 結合分子による格子の影響を考慮する必要がある。Ti が ND と同様比較的高い光の屈折率を有するため、Ti 結合分子による格子の影響はかなり大きいものであると考えられる。

第八に、NPC サンプルの $\Delta f/f$ と t_{gel} / ν のモノマー配合比(MOE/PETIA+MOE))依存性

の測定結果と、拡散モデルの式との比較を行った。結果として、MOE添加濃度の増加に伴い、モデル式との相関関係は見られなかった。これは、低粘度単官能モノマーであるMOEの添加量を増加に伴い粘度は増加し、またゲル化時間も低下するといった傾向が見られたことが考えられる。従って、粘度の低下による相互拡散の促進により、 $\Delta f/f$ を増加させるには、MOEは可塑剤としての役割は果たしていないため、今後の検討項目として、NPCの粘度低下による $\Delta f/f$ の向上を目的としてMOEとは異なる低粘度単官能モノマーを添加することが挙げられる。

8.2. ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジット格子のモフォロジー

8.2.1. 概要

ここでは実際に作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子のモフォロジーを究明することにより、形成した格子におけるND。ポリマーおよびTi結合分子の分布を測定することにより、格子の構造をより明確にすることを目的とする。本研究で目的とするホログラフィック格子は、明部にポリマー相、暗部なND相が形成していることが理想的であるため、これを明確にする必要がある。本実験は、共同研究先である株式会社ダイセル及び、測定を依頼した東レ・リサーチセンターの協力のもと測定を行った。

8.2.2. 実験試料

実験試料には、PETIAとMOE-200Tを1:1(重量比)で配合したブレンドモノマーに、NDとIrgacure784を種々の濃度で添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットに種々の格子間隔でホログラフィック記録をして作成したホログラフィック格子を用いた。作成方法に関しては、6.3節の手順(4)まで同様であり、その後サンプルをスライドガラスで挟んだものを測定試料とした。詳しい作成方法は、付録Aに記述した。

8.2.3. 測定方法

測定には、ある物質に特定の周波数を当てるとラマン効果によって発生するラマン分光を測定することにより、その物質の存在を明らかにするラマン分光測定法と、原子に電子を照射すると発生する特性X線を検出することにより、その原子の存在を明らかにする電子プローブ微小分析法(EPMA)を用いた。測定は、本研究室でホログラフィック格子のサンプルを作成し、実際の測定は共同研究先であるダイセル株式会社に実施して頂いた。また、EPMA測定に関しては、ダイセル株式会社より東レ・リサーチセンターに測定を依頼してもらい実施して頂いた。

測定には、ラマン分光測定装置 Lab RAM Evolution (堀場製作所社製)及び電子線プローブマイクロアナライザーJXA-8530F(日本電子社製)を使用した。

8.2.4. 顕微ラマン分光測定

初めにラマン分光測定結果について述べる。図 8.2-1 に各波長(532 及び 325nm) レーザーに対する MIBK に分散したアクリル修飾 ND のラマンシフト波長及びラマンピーク強度をプロットしたものを示す。MIBK に分散したアクリル修飾 ND は、表面修飾基による G-band 由来のラマンピークと、ナノダイヤモンドコアによる 1330cm^{-1} 付近にラマンピークが存在する。故に、ND 微粒子の検出にはこの 1330cm^{-1} 付近のラマンピークを測定することにより特定できると考えられる。

そこでまずは PETIA と MOE-200T を 1:1(重量比) で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 を 4 及び 20wt.% 添加させて一様露光したものについて、ラマンピークが存在するか測定した結果を図 8.2-2 と 8.2-3 に示す。ここでレーザーの測定条件は、露光時間 8s、積算回数 2 回、レーザー強度 10%とした。

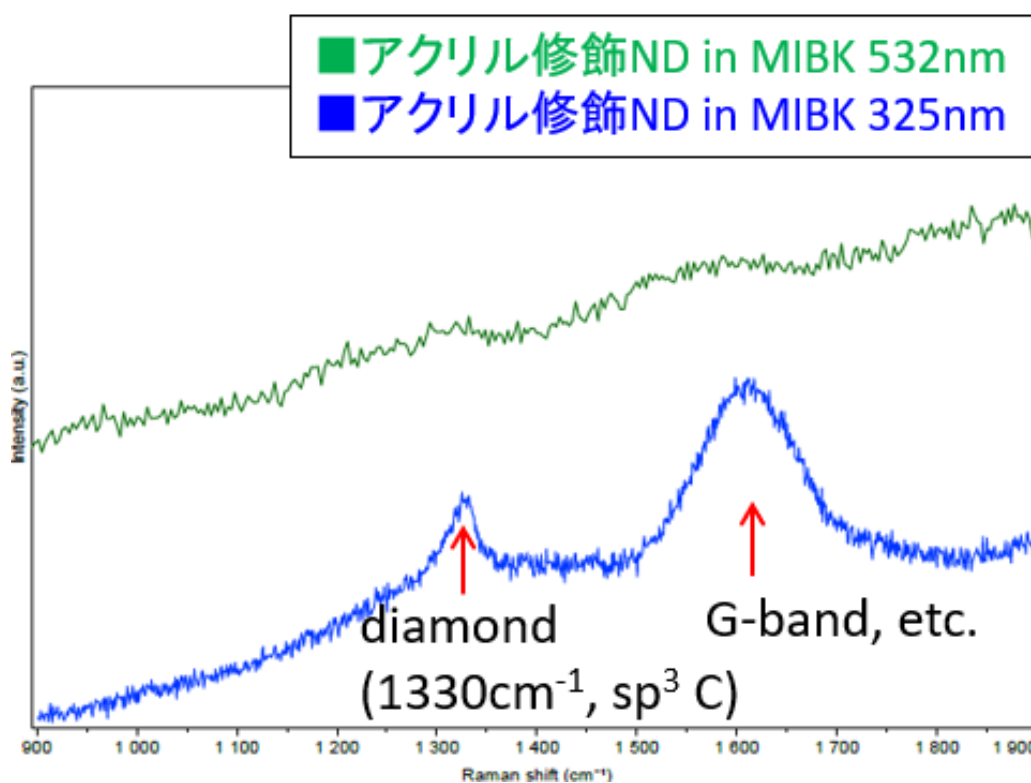


図 8.2-1 アクリル修飾 ND のラマンピーク

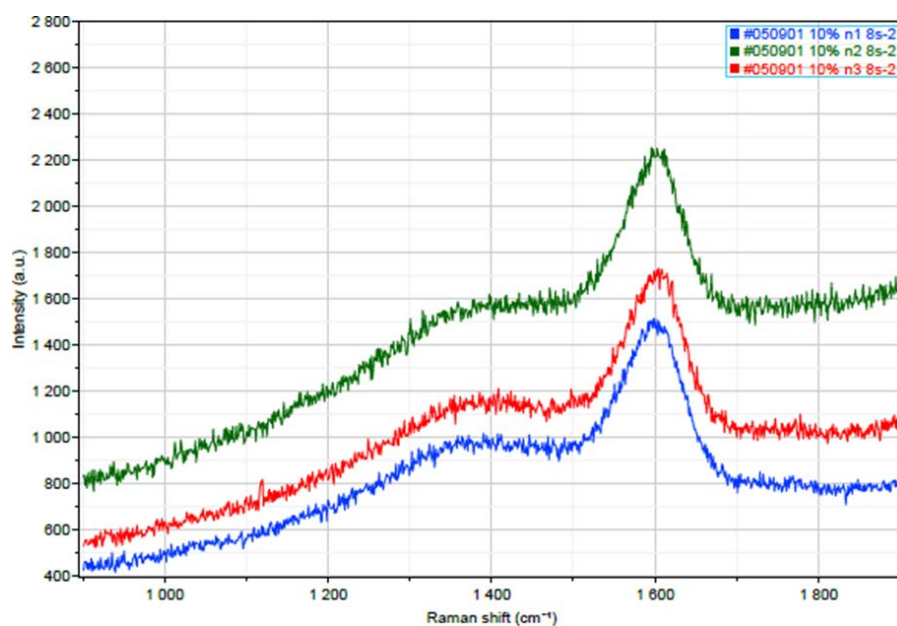


図 8.1-2 一様露光したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットのラマンピーク測定
(@Irgacure784:4wt.%)

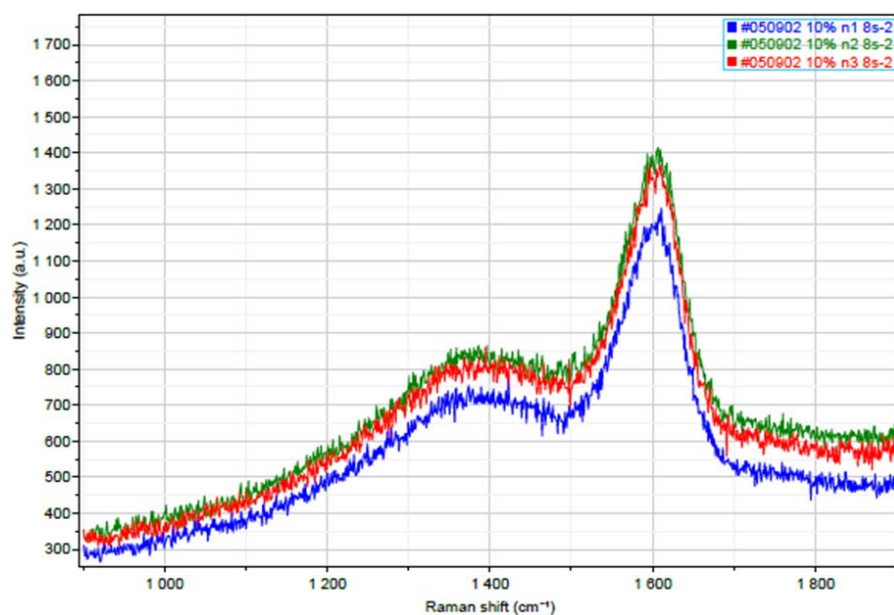


図 8.2-3 一様露光したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットのラマンピーク測定
(@Irgacure784:20wt.%)

図 8.2-2 と 8.2-3 から分かるように 1330cm⁻¹ 付近にラマンピークを検出することが出来なかった。これは、ラマン分光装置のレーザー強度が低いことや、ND 添加濃度が低かったためにラマンピークを検出出来なかったことが考えられる。

そこで ND 添加濃度を 15～30vol.%まで増加させて、Irgacure784 を 20wt.%添加させてホログラフィック記録して作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子について、ラマン分光装置のレーザー強度を 10～25%まで増加させてマッピング測定を試みた。しかし、図 8.2-3 に示すように、レーザー強度を増加させたことによりホログラフィック格子が劣化することが CCD 画像の測定から確認でき、試験的にマッピング測定を実施したがやはり表面劣化が激しくマッピング測定による周期的な傾向が見られなかった。その結果を図 8.2-5 に示す。

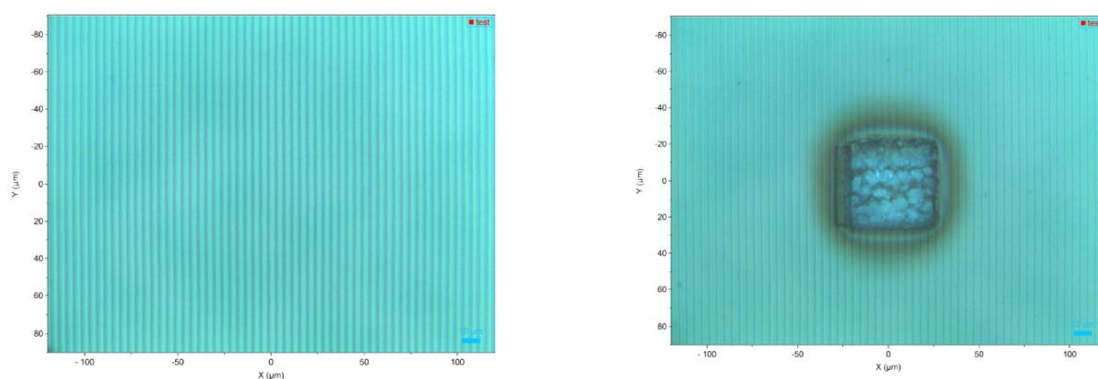


図 8.2-4 ラマン分光装置のレーザー照射前(左)と照射後(右)のホログラフィック格子の CCD 画像

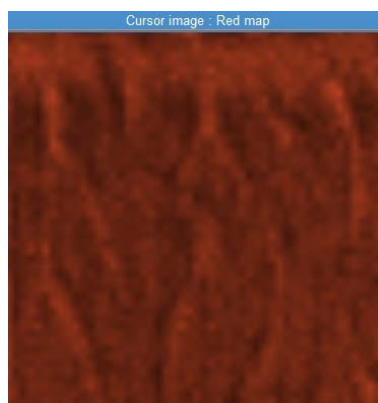


図 8.2-5 ラマン分光装置によるマッピング測定画像

そこで次に同じ条件で作成したホログラフィック格子に、ラマン分光装置のレーザー強度を 25%から、3.2%まで低下させてマッピング測定を試みた。しかし、ここでもホログラフィック格子表面に劣化がみられた。その CCD 画像を図 8.2-6 に示す。さらに試験的にマッピング測定を実施した結果と、マッピング測定から得られるダイヤモンドピークを抽出した結果について図 8.2-7 に示す。

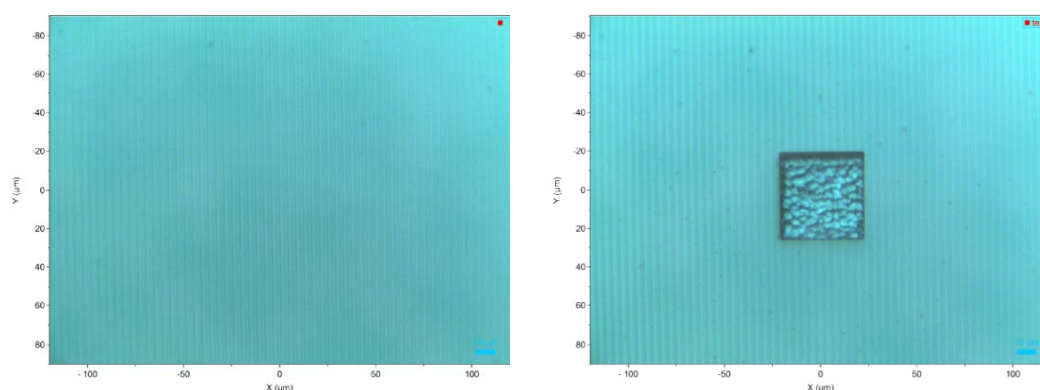


図 8.2-6 ラマン分光装置のレーザ照射前(左)と照射後(右)のホログラフィック格子の CCD 画像

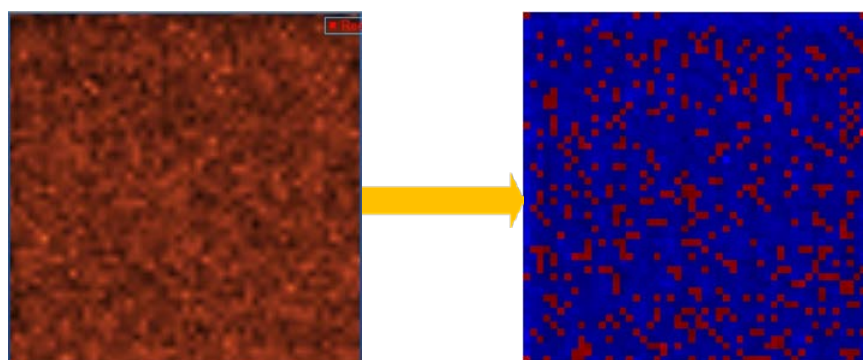


図 8.2-7 マッピング画像(左)とダイヤモンドピーク(赤点)抽出画像(右)

図 8.2-7 の結果から、ダイヤモンドピークは検出することが出来たがホログラフィック格子のレーザ照射による劣化からダイヤモンドピークの周期性については確認できなかった。よってさらにレーザ照射強度を 1%まで下げて測定を試みたが、逆に感度が低くダイヤモンドピークは確認できなくなってしまった。

結論としてレーザーラマン分光測定によるダイヤモンドの周期的な分布を測定することはできなかった。今後の測定課題としては、より ND 添加濃度を増やしてホログラフィック格子を作成することで、ラマン分光装置のレーザー照射強度を下げてでもダイヤモンドピークを測定できるようにするか、またはレーザー照射によって劣化しないホログラフィック格子を実現する必要がある。

8.2.5. EPMA 測定

次に EPMA 測定について述べる。最初に測定したサンプルは、PETIA と MOE-200T を 1:1(重量比) で配合したブレンドモノマーに、ND を 30vol.%、Irgacure784 を 20wt.% 添加させて作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットに格子間隔 2.0 μm になる

ようにホログラフィック記録をして作成したホログラフィック格子を用いた。ここで格子の周期的な分布を測定するには、EPMA から照射される電子ビームのビーム径は、ホログラフィック格子の格子間隔よりなるべく小さい方が好ましい。そこで照射する電子ビームのビーム系は、測定器の限界値である $1\text{ }\mu\text{m}$ まで小さくさせて照射させた。また検出する元素は、Ti 結合分子を特定するために Ti、イオン液体モノマーを測定するために、F および S、ナノダイヤモンドを特定するために付着している Zr、ポリマー相を特定するために C および O の計 6 種類を選択した。図 8.2-8 に測定して得られたマップ像を示す。

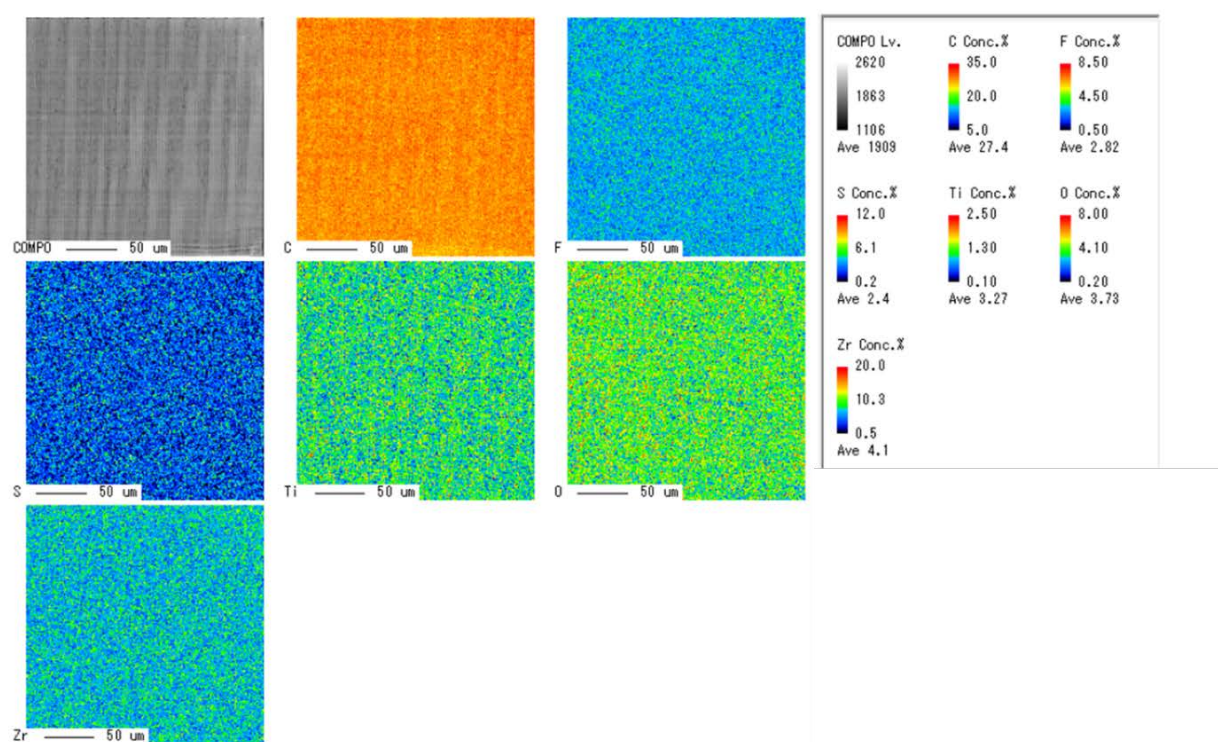


図 8.2-8 EPMA による各元素のマップ像
(@ND30vol.%, Irgacure784 20wt.% 格子間隔 $2.0\text{ }\mu\text{m}$)

図 8.2-8 から白黒の SEM 画像に及び Ti と C 元素のマップ像から若干の縞模様が確認できるが、その他の元素におけるマップ像からはそれぞれ周期的な分布は見られなかった。この原因として、ND 添加濃度を 30vol.% まで増加させたことにより、NPC における ND の分散性が著しく低下し、ホログラフィック格子が十分に形成されていないことが考えられる。これは、8.1.9 節で述べたように、ND 添加濃度を 15vol.% から 20vol.% まで増加させると、 $\Delta f(\Delta n_{\text{sat}})$ が約 50% (PETIA:MOE=1:1 in wt.%) 減少した結果から、ND 添加濃度 30vol.% では、さらに $\Delta f(\Delta n_{\text{sat}})$ が大きく減少すると予測できる。

さらに PETIA と MOE-200T を 1:1(重量比) で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 を 4wt.%添加させて作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットに格子間隔 $2.0\mu\text{m}$ になるようにホログラフィック記録をして作成したホログラフィック格子について同様に EPMA 測定を実施して得られた結果を図 8.2-9 に示す。

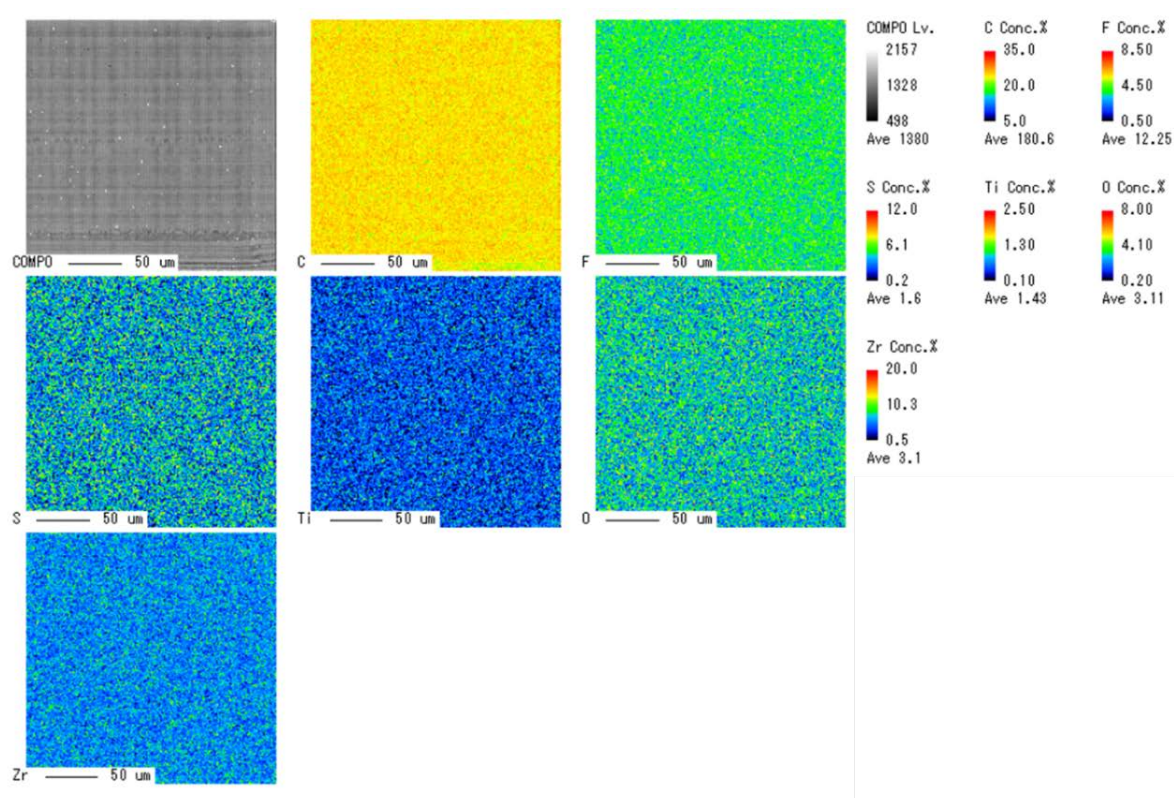


図 8.2-9 EPMA による各元素のマップ像
(@ND15vol.%, Irgacure784 4wt.% 格子間隔 $2.0\mu\text{m}$)

図 8.2-9 から図 8.2-8 と同様に、白黒の SEM 画像において若干の縞模様が確認できるが、各元素におけるマップ像からはそれぞれ周期的な分布は見られなかった。図 8.2-9 及び図 8.2-10 において、各元素の周期的な分布が確認出来なかった原因について、EPMA から照射されるビーム径が $1\mu\text{m}$ であるのに対して、ホログラフィック格子の格子間隔が $2\mu\text{m}$ であることから分解能が低かったことが原因であると考えられる。従って、ホログラフィック格子の格子間隔を $2\sim 5\mu\text{m}$ に増加させたホログラフィック格子を用いて再度測定を試みた。これには PETIA と MOE-200T を 1:1(重量比) で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 を 20wt.%添加させて作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットを用いた。図 8.2-10 及び図 8.2-11 に測定した結果を示す。

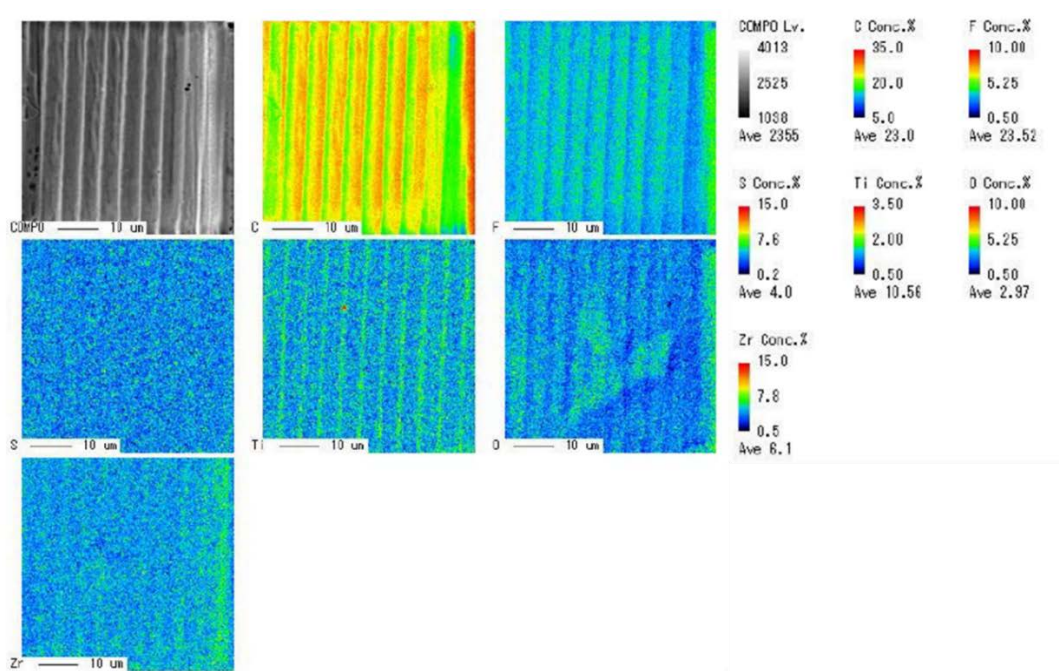


図 8.2-10 EPMA による各元素のマップ像
 (@ND15vol.%, Irgacure784 20wt.% 格子間隔 5.0 μm)

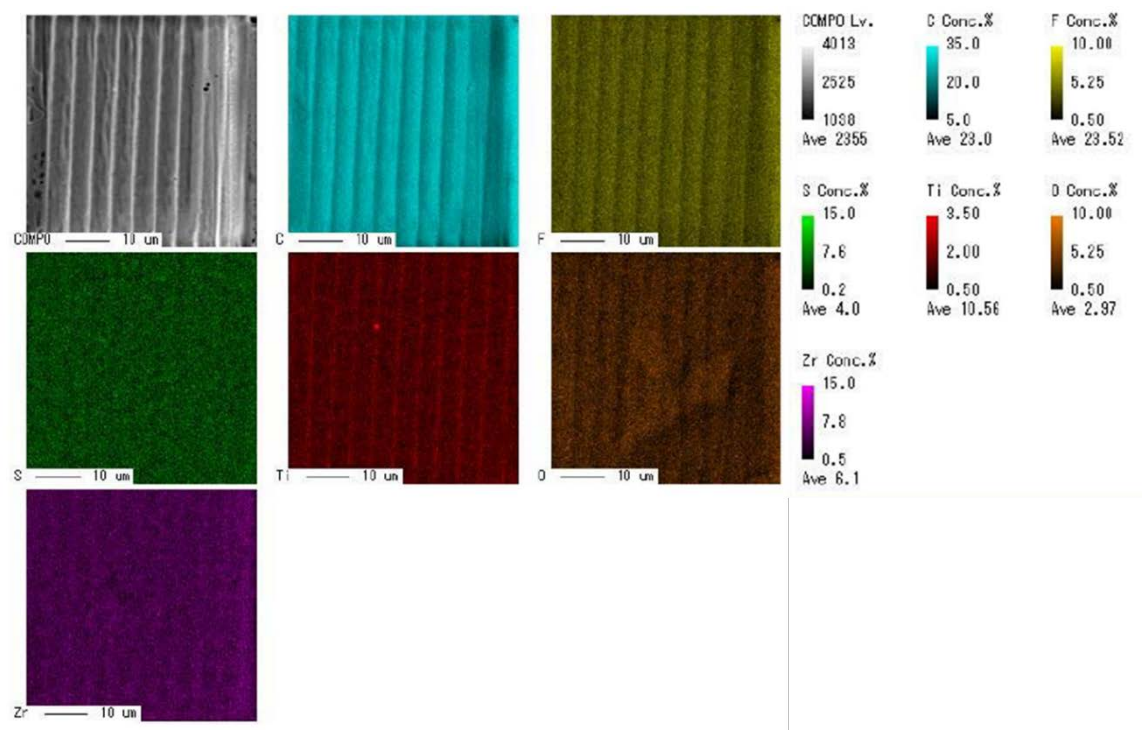


図 8.2-11 EPMA による各元素のカラー別マップ像
 (@ND15vol.%, Irgacure784 20wt.% 格子間隔 5.0 μm)

図 8.2-11 は図 8.2-10 のマップ像において、各元素ごとに色分けして見やすくしたものである。図 8.2-11 の結果から、白黒の SEM 像において明確に周期的な構造が確認できる。また、元素 S 以外においても各元素のマップ画像から、周期的な分布が確認できた。図 8.2-11 から Ti 及び Zr の周期的な分布は類似しているように見て取れる。逆に他の元素である C, O, F, 高濃度分布は、Ti 及び Zr の高濃度分布位置と反転しているように見えるが、位相が 180° 完全に反転しているようには見受けられない。特に Ti 元素と C 元素を比較すると、Ti が高濃度に分布する位置は、C 元素高濃度に分布する位置と位相が 90° しか違っていないように見られる。しかし、Ti 及び Zr の高濃度分布位置と C, O, F, 高濃度分布位置は、明確にずれていることが確認できた。しかし、要求する ND と Ti 及びポリマー相の分布関係については明らかにすることが出来なかった。今後は、より ND とポリマー相を明確に分類して測定する必要がある。

8.2.6. 結論

ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子のモフォロジーを究明することを目的として、種々の配合及び格子間隔で作成したホログラフィック格子のラマン分光測定及び EPMA 測定を実施した。ラマン分光測定では、ダイヤモンドピークを検出できるまでには至ったが、ラマン分光装置から照射されるレーザーによってホログラフィック格子が劣化してしまい、ホログラフィック格子中における ND の周期的なマッピング像を測定することはできず、故にポリマー相との分布との関係についても解明することが出来なかった。今後の測定課題としては、より ND 添加濃度を増やしてホログラフィック格子を作成することで、ラマン分光装置のレーザー照射強度を下げてダイヤモンドピークを測定できるようにするか、またはレーザー照射によって劣化しないホログラフィック格子を実現する必要がある。

また EPMA 測定では、PETIA と MOE-200T を 1:1(重量比) で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 を 20wt.% 添加させて作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットに格子間隔 $5.0\ \mu\text{m}$ になるようにホログラフィック記録をして作成したホログラフィック格子を用いて、元素 S 以外の各元素(Ti, Zr, F, C, O)における周期的なマップ像を測定することが出来た。この結果から、Ti 及び Zr の高濃度分布位置と C, O, F, 高濃度分布位置は、明確にずれていることが確認できた。今後は、ND と Ti 及びポリマー相の分布関係についてより明確にするために ND とポリマー相を明確に分類して測定する必要がある。

参考文献

- [1] オプトロニクス社 編、“速解 光サイエンス辞典”、オプトロニクス社 (1998).
- [2] H. A. Lorentz, Ann. Phys. **9**, 641(1880).
- [3] L. Lorenz, Ann. Phys. **11**, 70(1880).
- [4] 花岡宗八, 「高屈折率有機ナノ微粒子-ポリマーコンポジットの屈折率分散の温度依存性」(電気通信大学平成 27 年度卒業論文).
- [5] H.Kogelnik, Bell Sys.Tech.48 2909(1696).
- [6] 羽田英司, 「チオール・エンモノマーを用いたナノ微粒子-ポリマーコンポジット光記録材料に関する研究」(電気通信大学大学院先進理工学専攻富田康生研究室平成 23 年度修士論文).

第9章 ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子を用いた低速中性子回折実験

9.1. 概要

ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子を用いた、低速中性子ビームに対するビームスプリッター動作およびミラー動作を可能とする回折素子を実現するために、実際にナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子を用いた低速中性子回折実験を実施した。3.4 節で述べたように、低速中性子ビームに対する回折格子には、ホログラフィック格子膜厚がなるべく薄く且つ高い回折効率が得られなければならない。この章では、これまでに実施したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子を用いた低速中性子回折実験の成果について述べる。

9.2. 実験試料

PETIA と MOE-200T を 1:1(重量比) で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 を種々の濃度で添加させて作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットに格子間隔 0.5 又は 1.0 μm になるように記録光強度を 1 又は 75mW/cm² でホログラフィック記録をして作成したホログラフィック格子を用いた。

9.3. 測定方法

測定はフランスのブルノーブルにある Laue-Langevin 研究所にある中性子実験装置を用いて共同研究グループであるウィーン大学に測定を依頼して行った。図 9.3-1 に実験の概略図を示す。

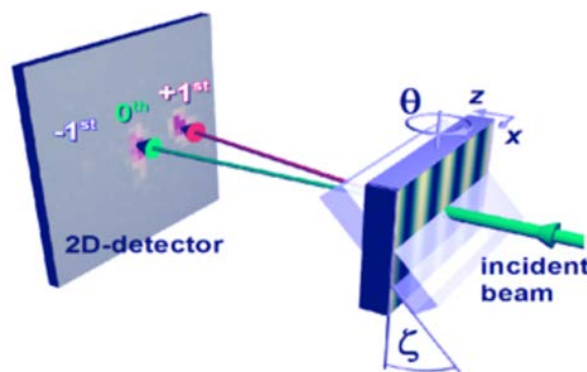


図 9.3-1 低速中性子回折実験の概略図[1]

作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子を 70° 程傾けた状態で設置し、波長 4.5nm を低速中性子ビームを入射しながらホログラフィック格子を回転させて回折効率の角度依存性を **Ditector** を用いて計測した。

9.4. 測定結果

図 9.4-1 に図 8.1-9 で示したホログラフィック格子を用いて低速中性子回折実験を実施した結果を示す。

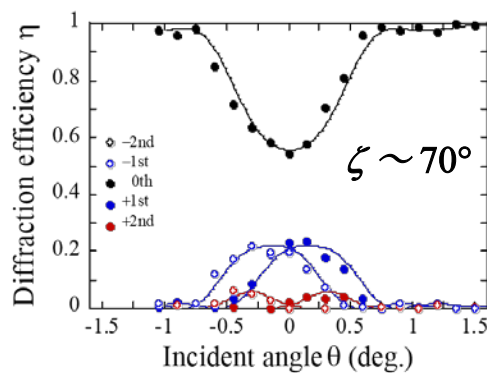


図 9.4-1 回折効率の角度依存性(@ $\approx 4.5\text{nm}$)

サンプル番号: #ND120801

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 4wt.%、 $\Lambda=1\ \mu\text{m}$ 、膜厚: $25\ \mu\text{m}$
 Δf : 0.017、記録光強度: $75\text{mW}/\text{cm}^2$)

図 9.4-2 に図 8.1-10 及び図 8.1-11 で示したホログラフィック格子を用いて低速中性子回折実験を実施した結果を示す。

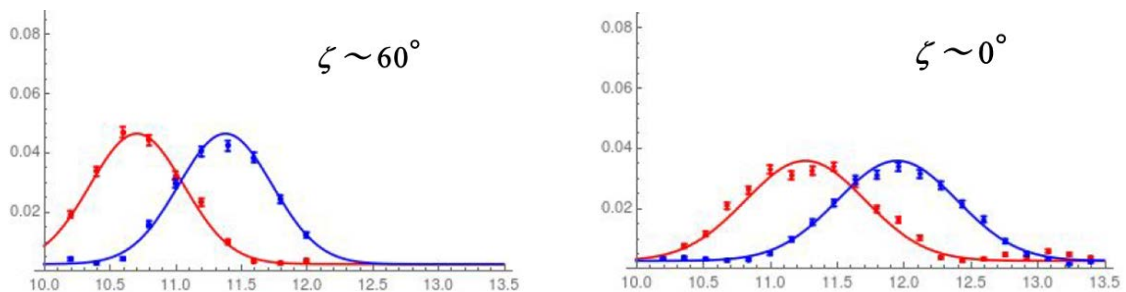


図 9.4-2 回折効率の角度依存性(@ $\approx 6.0\text{nm}$)

サンプル番号: #ND11501(左)、#ND11502(右)、
 (ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 4wt.%、 $\Lambda=0.5\ \mu\text{m}$ 、膜厚: $15\ \mu\text{m}$
 (左), $25\ \mu\text{m}$ (右)、 Δf : 0.013(左), 0.015(右)、記録光強度: $75\text{mW}/\text{cm}^2$)

図 9.4-3 に図 8.1-12 及び図 8.1-13 で示したホログラフィック格子を用いて低速中性子回折実験を実施した結果を示す。

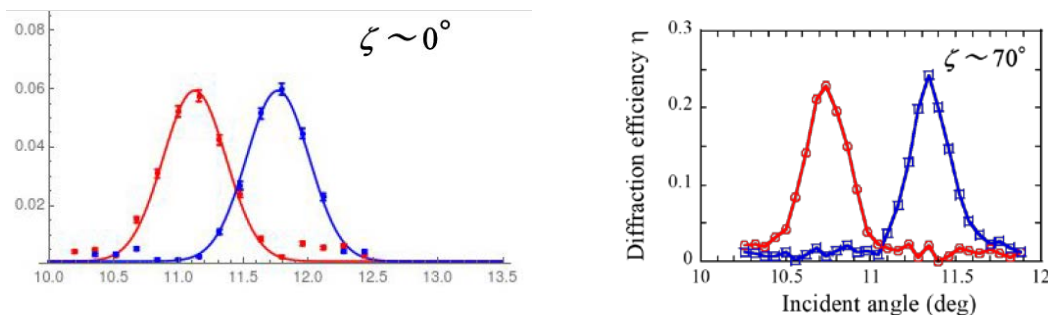


図 9.4-3 回折効率の角度依存性(@~?)

サンプル番号: #ND11504

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 4wt.%、 $\Lambda=0.5\ \mu\text{m}$ 、膜厚: $35\ \mu\text{m}$
 Δf : 0.0076、記録光強度: $75\text{mW}/\text{cm}^2$)

図 9.4-4 に図 8.1-14 及び図 8.1-15 で示したホログラフィック格子を用いて低速中性子回折実験を実施した結果を示す。

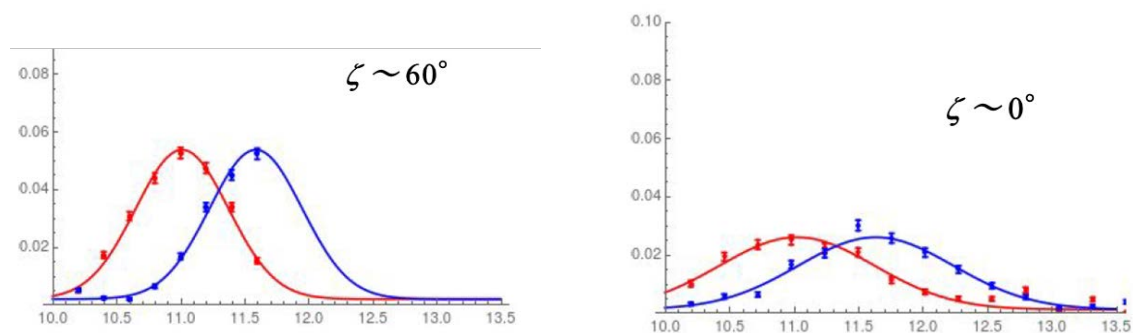


図 9.4-4 回折効率の角度依存性(@~5nm)

サンプル番号: #ND11602(左)、#ND11607(右)

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 20wt.%、 $\Lambda=0.5\ \mu\text{m}$ 、膜厚: $15\ \mu\text{m}$
 (左), $22\ \mu\text{m}$ (右)、 Δf : 0.061(左), 0.064(右)、記録光強度: $1\text{mW}/\text{cm}^2$)

図 9.4-5 に図 8.1-1 で示したホログラフィック格子を用いて低速中性子回折実験を実施した結果を示す。

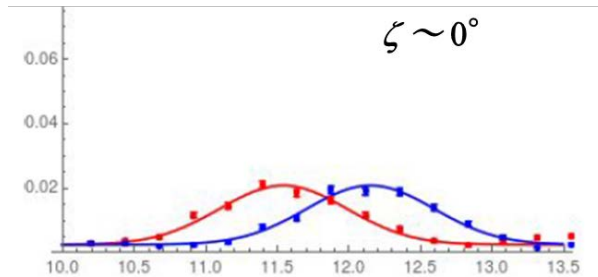


図 9.4-5 回折効率の角度依存性(@ $\sim 5.8\text{nm}$)

サンプル番号: #ND122002

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 10wt.%、 $\Lambda=0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、膜厚: $24\text{ }\mu\text{m}$
 Δf : 0.0283、記録光強度: 1mW/cm^2)

図 9.4-1 から図 9.4-5 の結果から、低速中性子回折実験において、ホログラフィック格子を $60\sim 70^\circ$ ほど傾け、低速中性子をブラッグ角で入射した時に得られる回折効率は、最大で 22%程度であり、いずれも開始剤添加濃度が 4wt.%添加した場合の NPC を用いたホログラフィック格子であった。しかし、 Δf は開始剤添加濃度 4wt.%の方が開始剤添加濃度 20wt.%添加時よりも低い結果が得られている。この原因として、開始剤を高濃度に分散した時のホログラフィック格子の劣化が考えられる。

図 9.4-6 と図 9.4-7 に図 9.4-3 及び図 9.4-4 に示したホログラフィック格子のホログラフィック記録直後と UV 露光硬化を 1 時間行った後の回折効率の角度依存性の時間変化を示す。開始剤添加濃度 4wt.%添加時では、回折効率のピーク値が 15%程度低下しているのに対して、開始剤添加濃度 20wt.%添加時ではその倍の 30%程度低下した。ホログラフィック格子を作成してから実際の低速中性子実験を実施するまでに、1 週間程度は有するので、それまで劣化はさらに進んでいるものと考えられる。

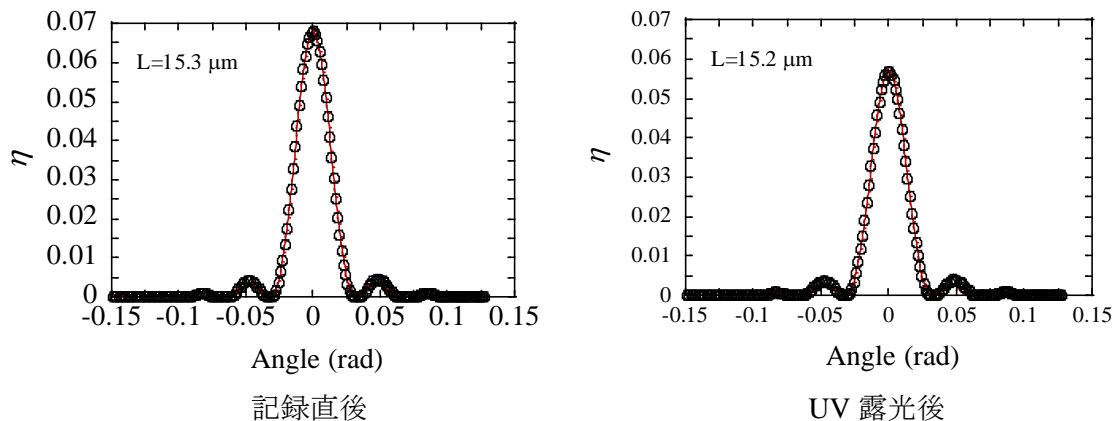


図 9.4-6 回折効率の角度依存性の時間変化(@633nm)

サンプル番号: #ND11501

Irgacure784: 4wt.% 添加時

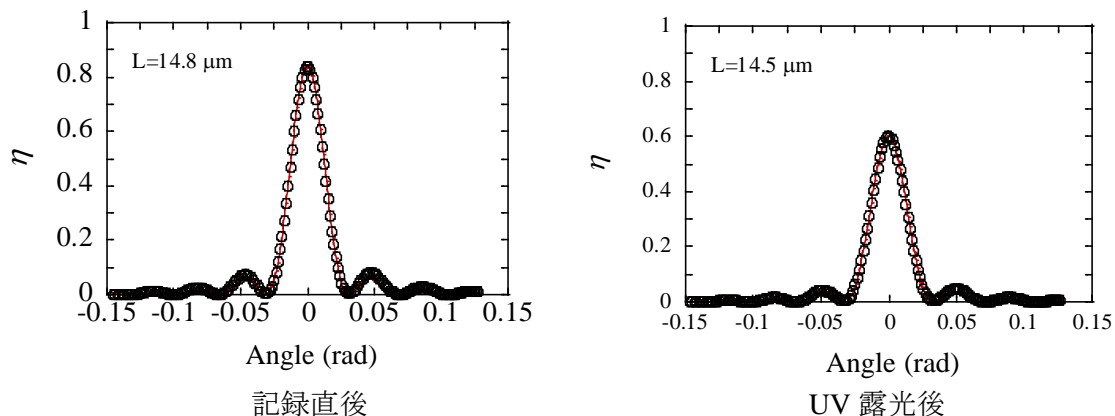
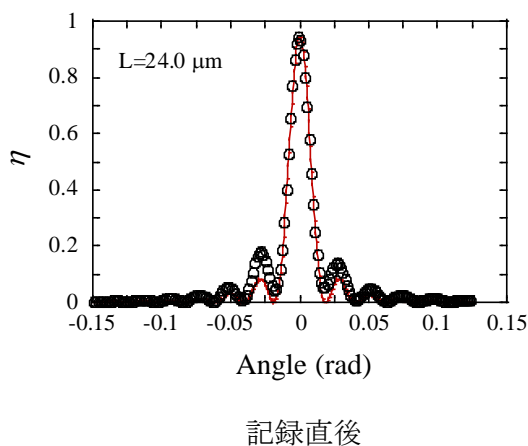


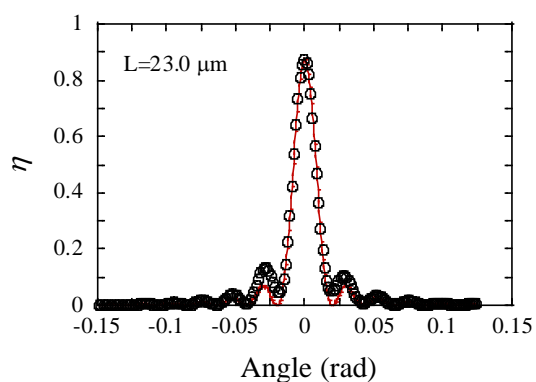
図 9.4-7 回折効率の角度依存性の時間変化(@633nm)

サンプル番号: #ND11602

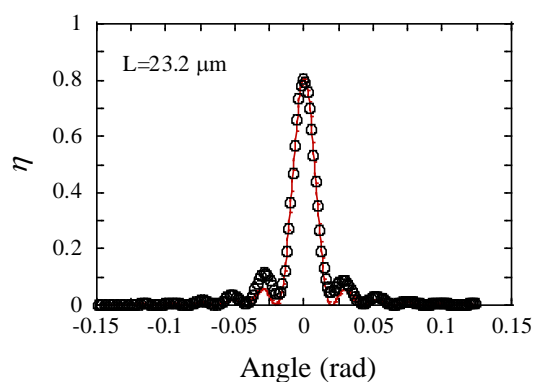
Irgacure784: 20wt.% 添加時

また、今回の低速中性子回折実験で使用しなかったホログラフィック格子のホログラム記録直後と UV 露光硬化を 1 時間行った後、さらにそこから約 24 時間経過後の回折効率の角度依存性の時間変化を図 9.4-8 から図 9.4- に示す。図 9.4-8 から、ホログラム記録直後では、回折効率の最大値が約 92%であったのに対して、UV 露光後の 1 時間後では、85%程度まで減少している。さらに、そこから約 24 時間経過すると、回折効率の最大値は、約 77%まで減少する結果が見られた。このことから、時間経過が長くなるにつれて、回折効率の最大値が徐々に減少し、ホログラフィック格子が劣化していくことが分かった。ただし、先ほど図 9.4-7 に示したホログラフィック格子の劣化と比較すると、回折効率の最大値の低下幅は小さいため、劣化の影響の大きさは、開始剤添加濃度だけでなく、サンプル自体にも依存することが分かった。





UV 露光後

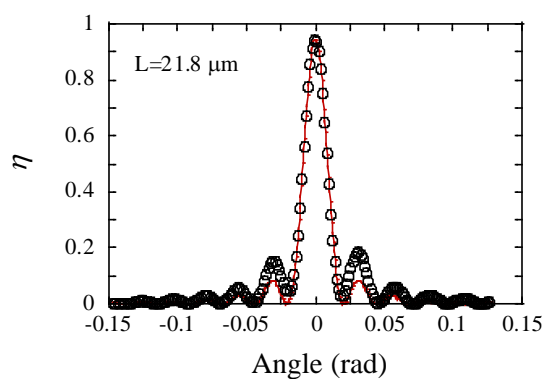


24 時間経過後

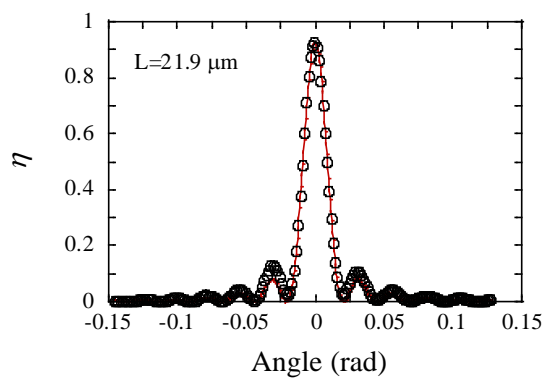
図 9.4-8 回折効率の角度依存性の時間変化(@633nm)

サンプル番号: #ND11605

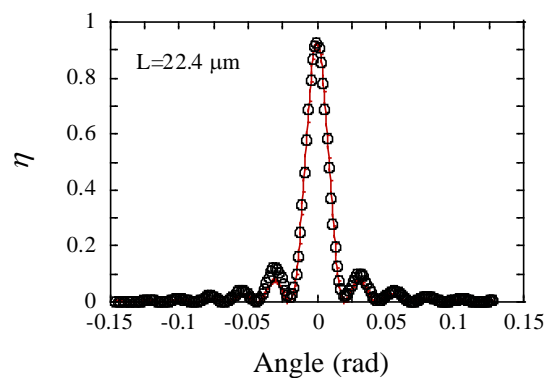
(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 20wt.%、格子間隔 0.5 μm、記録
光強度: 1mW/cm²)



記録直後



UV 露光後



24 時間経過後

図 9.4-9 回折効率の角度依存性の時間変化(@633nm)

サンプル番号: #ND11607

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 20wt.%、格子間隔 $0.5\ \mu\text{m}$ 、記録光強度: $1\text{mW}/\text{cm}^2$)

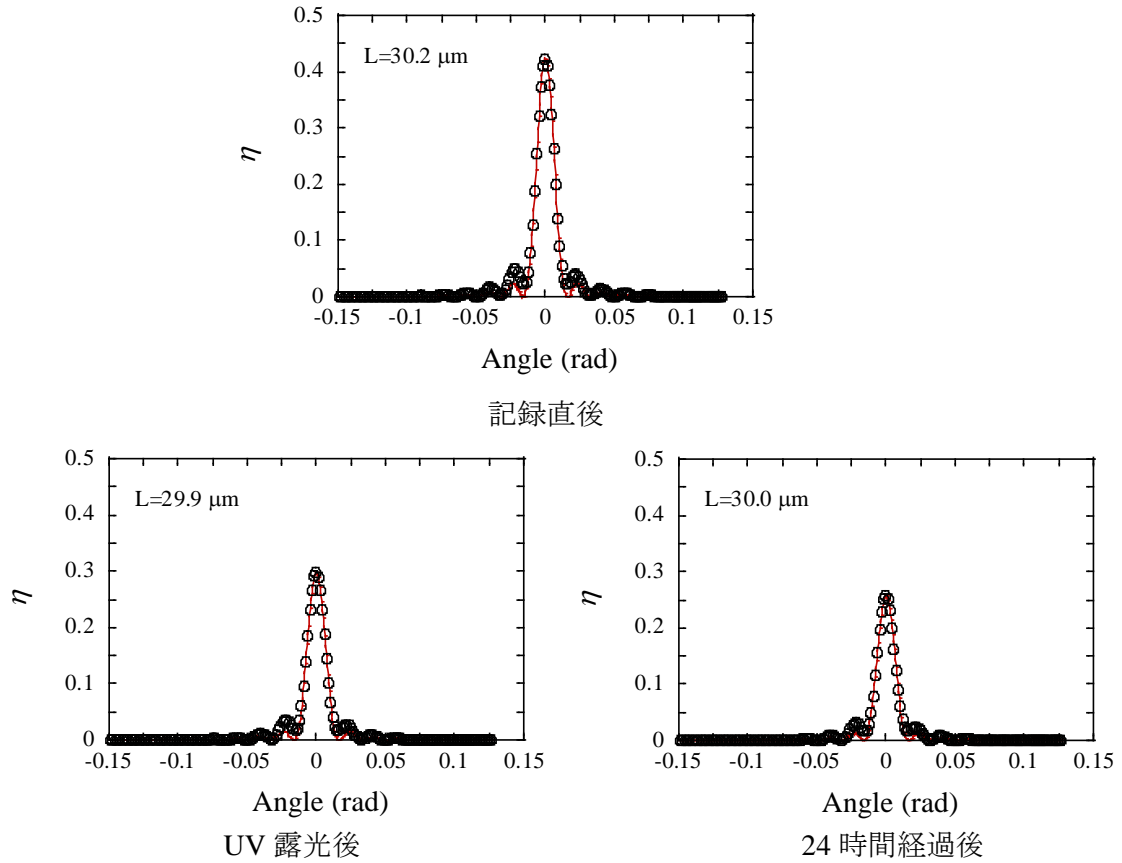
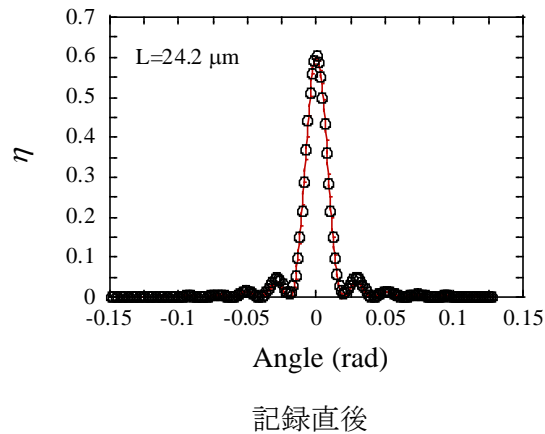


図 9.4-10 回折効率の角度依存性の時間変化(@633nm)

サンプル番号: #ND12001

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 10wt.%、格子間隔 $0.5\ \mu\text{m}$ 、記録光強度: $1\text{mW}/\text{cm}^2$)



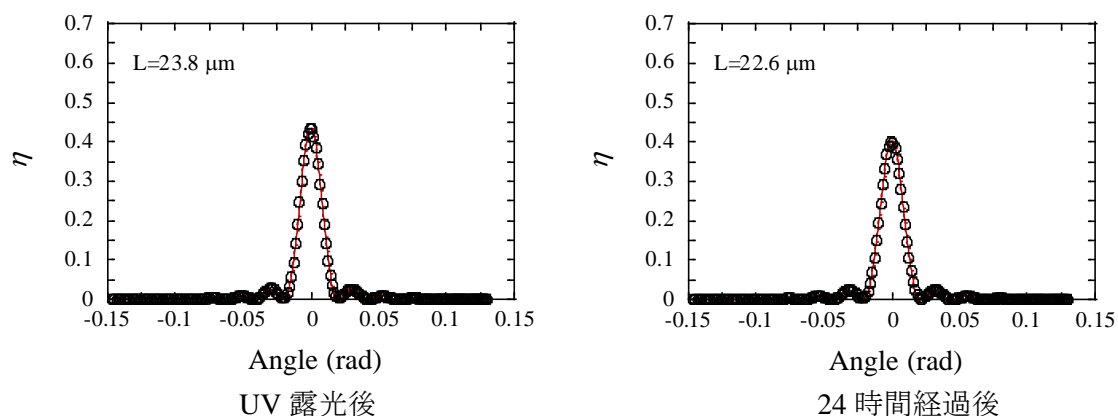


図 9.4-11 回折効率の角度依存性の時間変化(@633nm)

サンプル番号: #ND12002

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 10wt.%、格子間隔 0.5 μm 、記録光強度: 1mW/cm²)

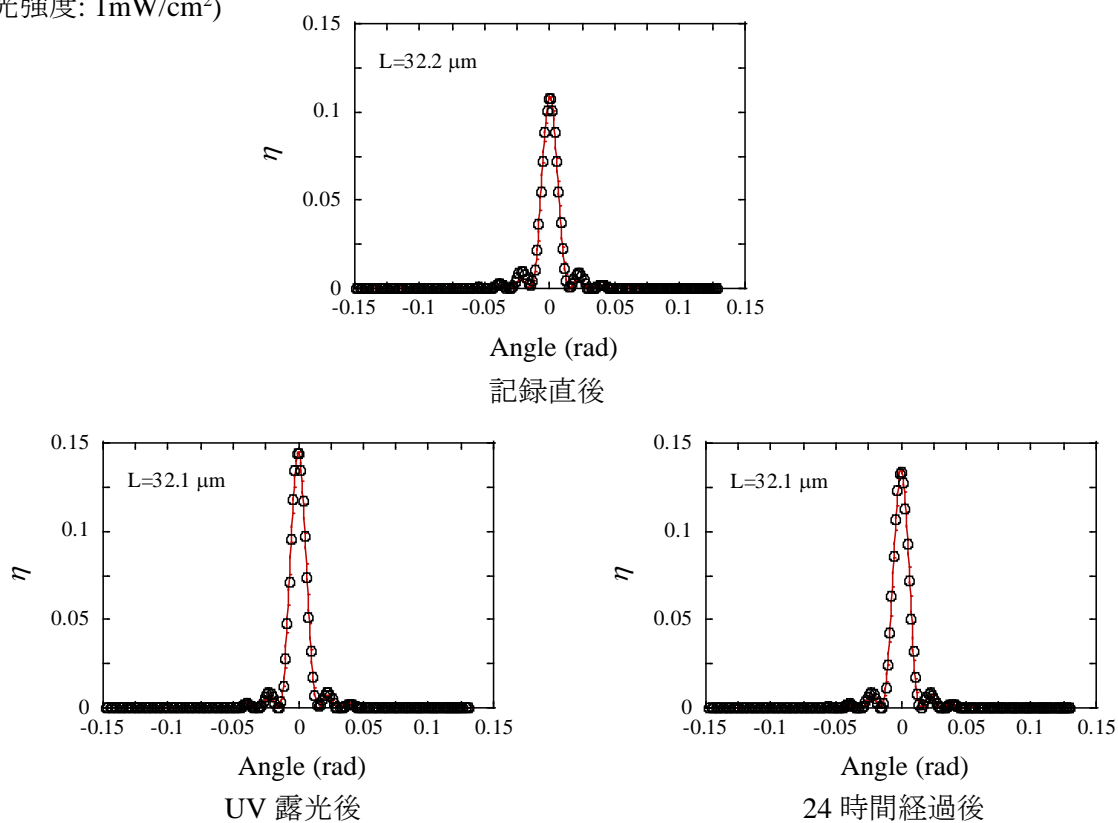


図 9.4-10 回折効率の角度依存性の時間変化(@633nm)

サンプル番号: #ND11503

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 4wt.%、格子間隔 0.5 μm 、記録光強度: 75mW/cm²)

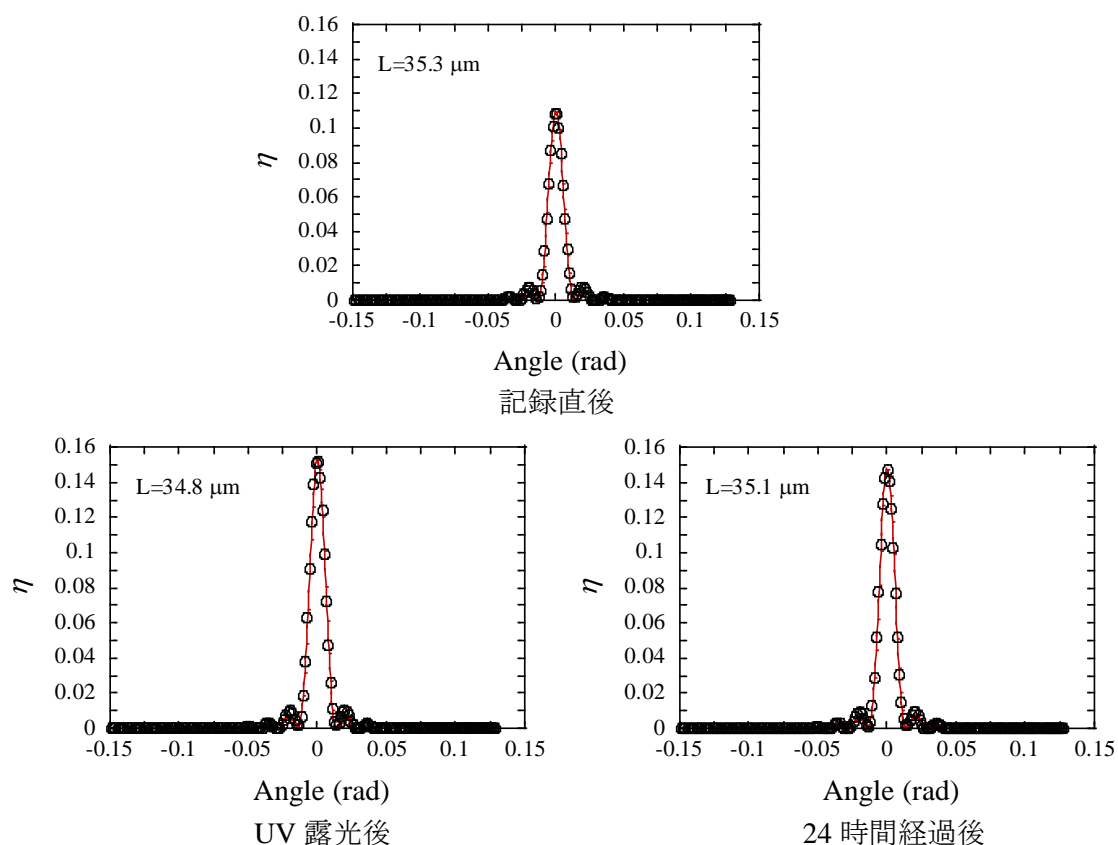


図 9.4-11 回折効率の角度依存性の時間変化(@633nm)

サンプル番号: #ND11504

(ND: 15vol.%、PETIA:MOE=1:1 in wt.%、Irgacure784: 4wt.%、格子間隔 0.5 μm 、記録光強度: 75mW/cm²)

9.5. 結論

PETIA と MOE-200T を 1:1(重量比) で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 を種々の濃度で添加させて作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットに格子間隔 0.5 又は 1.0 μm になるようにホログラフィック記録をして作成したホログラフィック格子を用いて低速中性子ビームの回折実験を実証した。

その結果、ホログラフィック格子を 60~70° ほど傾け、低速中性子をブランク角で入射した時に得られる回折効率は、最大で 22%程度が得られた。しかし、中性子干渉計への応用を念頭とした回折素子には、2 分岐ビームスプリッター動作及びミラー動作を可能とする 2つのホログラフィック格子が必要である。今回の実験では、回折効率が 50%にも達することが出来なかった。

また開始剤添加濃度 4wt.% よりも開始剤添加濃度 20wt.%の方が高い Δf が得られたが、

開始剤添加濃度 4wt.% に比べ、開始剤添加濃度 20wt.% では時間経過に対する劣化が急速に進むことが分かり、 Δf を増大化しても低速中性子に対する高い回折効率は得られなかった。今後は ND のホログラフィック記録中における相互拡散を向上させると同時に、時間経過によってホログラフィック格子が劣化しないようなホログラフィック格子の実現が必要である。

参考文献

- [1] J. Kleep, C. Pruner, Y. Yomita, P. Geltenbort, I. Drevenšek-Olenik, S. Gyergyek, J. Kohlbrecher, and M. Fally, *Materials*, **5**, 2792 (2012).

第10章 結論

本論文ではナノダイヤモンドを用いたナノダイヤモンド分散 NPC 中に記録したホログラフィック格子による低速中性子ビーム制御を念頭に、アクリル基有無の表面処理を行ったナノダイヤモンドを連鎖重合アクリレートモノマーとイオン液体モノマーのブレンドモノマーへ分散したナノダイヤモンド分散 NPC について、重合特性、粘度特性を測定することにより、目的とするホログラフィック格子の実現に向けて適切なナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットの配合を明らかにしようとした。また種々の配合におけるナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットのホログラフィック記録特性を究明することにより、低速中性子ビーム制御(ビームスプリッター及びミラー動作)を可能とするホログラフィック格子の実現を試みた。以下に得られた結果について述べる。

第一に、光重合特性の実験から、架橋モノマーである PETIA と単官能低粘度イオン液体モノマーである MOE-200T を 1;1(重量比)で配合したブレンドモノマーに、ND 15vol.%、開始剤である Irgacure784 を 20wt.%添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットにおいて、重合光強度 5mW/cm^2 の条件で α_f を最大で 0.65 程度まで増加させることができた。さらに、 α_f 及び R_p^{max} の重合光強度依存性の測定から、PETIA と MOE-200T を 1;1(重量比)で配合したブレンドモノマーに、ND 15vol.%、開始剤である Irgacure784 を 20wt.%添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットにおいて、記録光強度が減少するにつれて R_p^{max} を減少し、この実験から得られた各記録光強度における R_p^{max} の測定点は、 R_p^{max} と重合光強度の理論式に非常に近い値を示すことが分かった。これにより、記録光強度が $1\sim 5\text{mW/cm}^2$ と低い状態で、 α_f は 0.6 程度と比較的高い値を示すことが分かった。

第二に、粘度測定の実験から各 ND 添加濃度におけるモノマー配合比依存性から、ND 無添加時では、イオン液体モノマーの配合比が増加するにつれて粘度が減少するのに対して、ND 添加時では逆に増加する傾向が得られ、粘度を低下させ相互拡散を促進させるために添加しているイオン液体モノマーは、粘度を下げる働きをしていないことが分かった。故に、粘度を低下させ式(7.5-1)に示すように、ゲル化時間をさせてナノ微粒子相互拡散をさらに向上させるには、今回使用したイオン液体モノマー MOE-200T の他に、低粘度の単官能モノマーの添加を試みる必要があると考えられる。

第三に、ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットのホログラフィック記録特性の実験から、PETIA と MOE-200T を 1:1(重量比) で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%濃度で添加し、Irgacure784 をモノマー総重量に対して 20wt.%添加させたナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットを、記録光強度 1mW/cm^2 で記録すると、最大で Δn_{sat}^{opt} が 0.025、 Δf が 0.01 程度を達成した。しかし、このナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットの配合及び記録光強度の条件では、Ti 結合分子による格子の影響によって、実際の ND の相互拡散により形成される ND 格子による Δn_{sat} 及び Δf はより低い値を取ると

いえる。従って、今後の検討課題として、Ti 結合分子による格子が形成が生じない形で、ホログラフィック記録によるナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子を実現する必要がある。

また、アクリル修飾をもたない非アクリル修飾を有する ND を用いたホログラフィック記録については、モノマーとの分散性の他、最適なホログラフィック記録条件を究明しつつ、アクリル修飾との場合と比較する必要がある。

第四に、ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットホログラフィック格子のモフォロジー測定では種々の配合及び格子間隔で作成したホログラフィック格子のラマン分光測定及び EPMA 測定を実施した。ラマン分光測定では、ダイヤモンドピークを検出できるまでには至ったが、ラマン分光装置から照射されるレーザーによってホログラフィック格子が損傷してしまい、ホログラフィック格子中における ND の周期的なマッピング像を測定することはできず、故にポリマー相との分布との関係についても解明することが出来なかった。今後の測定課題としては、より ND 添加濃度を増やしてホログラフィック格子を作成することで、ラマン分光装置のレーザー照射強度を下げてダイヤモンドピークを測定できるようにするか、またはレーザー照射によって損傷しないホログラフィック格子を実現する必要がある。

また EPMA 測定では、PETIA と MOE-200T を 1:1(重量比) で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 を 20wt.% 添加させて作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットに格子間隔 5.0 μm になるようにホログラフィック記録をして作成したホログラフィック格子を用いて、元素 S 以外の各元素(Ti, Zr, F, C, O)における周期的なマップ像を測定することが出来た。この結果から、Ti 及び Zr の高濃度分布位置と C, O, F, 高濃度分布位置は、明確にずれていることが確認できた。今後は、ND と Ti 及びポリマー相の分布関係についてより明確にするために ND とポリマー相を明確に分類して測定する必要がある。

第五に、PETIA と MOE-200T を 1:1(重量比) で配合したブレンドモノマーに、ND を 15vol.%、Irgacure784 を 4wt.% 添加させて作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットに格子間隔 1.0 μm になるように記録光強度 75mW/cm² でホログラフィック記録をして作成したホログラフィック格子を用いて低速中性子ビームの回折実験を実証した。さらに入射ビームに対する一次回折ビームの回折効率 は 22% 程度を達成した。

しかし、中性子干渉計への応用を念頭とした回折素子には、2 分岐ビームスプリッター動作及びミラー動作を可能とする 2 つのホログラフィック格子が必要である。今回の実験では、回折効率が 50% にも達することが出来なかった。

また開始剤添加濃度 4wt.% よりも開始剤添加濃度 20wt.% の方が高い Δf が得られたが、開始剤添加濃度 4wt.% に比べ、開始剤添加濃度 20wt.% では時間経過に対する劣化が急速に進むことが分かり、 Δf を増大化しても低速中性子に対する高い回折効率は得られなかった。今後は ND のホログラフィック記録中における相互拡散を向上させると同

時に、時間経過によってホログラフィック格子が劣化しないようなホログラフィック格子の実現が必要である。

謝辞

本研究を進めるにあたり、様々なご指導を頂きました富田康生教授に深く感謝申し上げます。本実験にあたり、試料の提供などの多大なご協力を頂いたダイセル社の皆様に心より感謝致します。また中性子回折実験を行って頂いたウィーン大学の共同研究グループにも深く感謝致します。また、研究を円滑に進める上で支援して下さった秘書の原美奈子氏、研究に関して助言をして下さった青井紀氏、磯由布子氏、吉永和夫氏、成田麻子博士に心より感謝致します。最後に、共に研究活動に励んだ同期の佐藤謙太氏、院生の長谷川脩真君、学部生の佐藤友彦君、清川歩夢君に感謝致します。

付録 A ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットフィルムの作成方法

ここでは、実験で作成したナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットフィルムの作成方法について詳しく述べる。

図 A-1 にアクリル修飾 ND ゴルを使用した NPC フィルムの作成過程の概略図を示す。

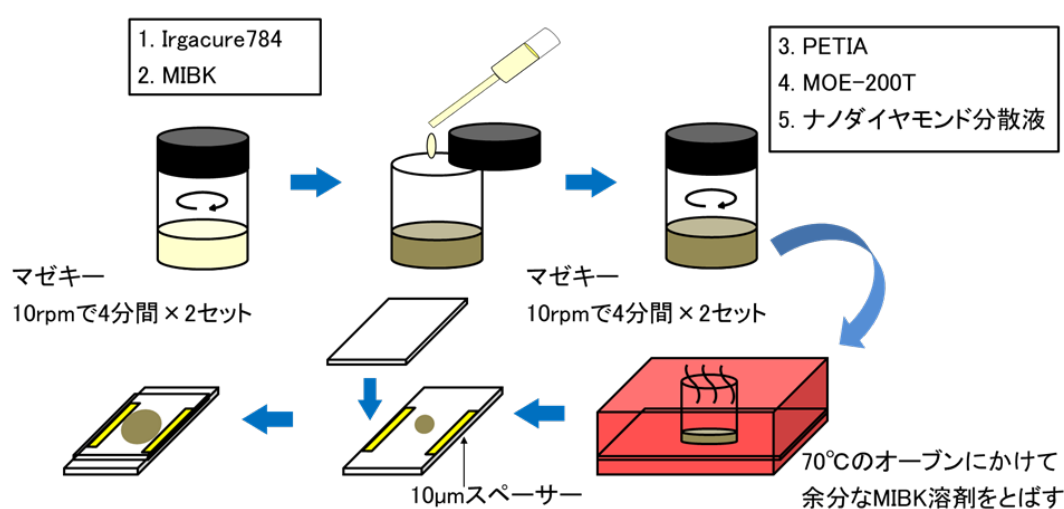


図 A-1 アクリル修飾ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットフィルムの作成過程

まず、Irgacure784 をストローで電子天秤[ATX84 、(株)島津製作所]に乗せた薬包紙に必要量移した。それをバイアルに移してから、MIBK を Irgacure784 の重量の約 10 倍入れ (MIBK の重量に対して Irgacure784 はその約 1/10 の重量で溶けるため) 遊星回転式攪拌機[AXIS マゼキー C-30 、(株)大洋技研]を用いて約 20 分間に渡り回転数 10rpm で攪拌し、その後に Irgacure784 を混合して溶解させた。次に、別のバイアル中で PETIA, MOE-200T, ナノダイヤモンドゾルを混ぜて遊星回転式攪拌機により約 20 分間に渡り回転数 10rpm で攪拌した。それに開始剤を MIBK で融解した溶液を回転数 10rpm に設定したマゼキーで 20 分間攪拌した後に NPC 混合溶液が均一に混ざっているのを確認し、さらに 20 分間同じ回転数で攪拌した。電子天秤[ATX84 、(株)島津製作所]で NPC 混合溶液とバイアルを合わせた総重量を測り、70℃に設定したバキュームオーブン[AVO-250 、(株)ASONE]に調合した NPC 溶液が入ったバイアルを入れ、MIBK 溶剤を揮発除去した。約 30 分経きに総重量を測りながら MIBK の残量を確認した。MIBK の残量が元々入れた量に対して約 4%近くになると MIBK が揮発しなくなるので、アクリル基修

飾ナノダイヤモンド、モノマーである PETIA と MOE-200T を異なる重量比で配合し、Irgacure784 をモノマー総重量比に対して 4.3wt.% 添加する。また数 mg の MIBK を含んだ NPC 溶液をナノダイヤモンド分散 NPC 溶液とした。電子天秤にスライドガラス [S1112、松浪硝子工業]75 mm のものを予め約 32.5mm と約 42.5 mm に切断したうちの 32.5mm の短い方を乗せ、スライドガラス上に約 70mg 滴下し、約 10~100 μ m の厚さになるように 10 μ m 厚スペーサーをスライドガラスの長辺側の端に装荷し、切断したもう一方の 42.5 mm のスライドガラスを重ね、ホログラフィック記録光が均一に当たる目的で膜厚を薄くするために NPC 溶液を挟んだスライドガラスの四方をダブルクリップで挟んだものを実験フィルム試料とした。スライドガラスを上述のような長さに切断したのは、ホログラフィック記録を行う記録台に乗せたときにねじで固定する際に、42.5 mm に切断した長い方のスライドガラスだけにねじが当たるようにすることで、ねじの圧力によって NPC 溶液の厚さが不均一になるのを防ぐためである。

次に図 A-2 に種々の非アクリル修飾 ND を用いた NPC フィルムの作成過程の概略図を示す。基本的な流れは、アクリル修飾 ND を用いた場合と同じであるが、分散性を評価するために、マゼキで攪拌した後は、5 分程度静置させて、ND が分離していないか細目に観察することに注意する。

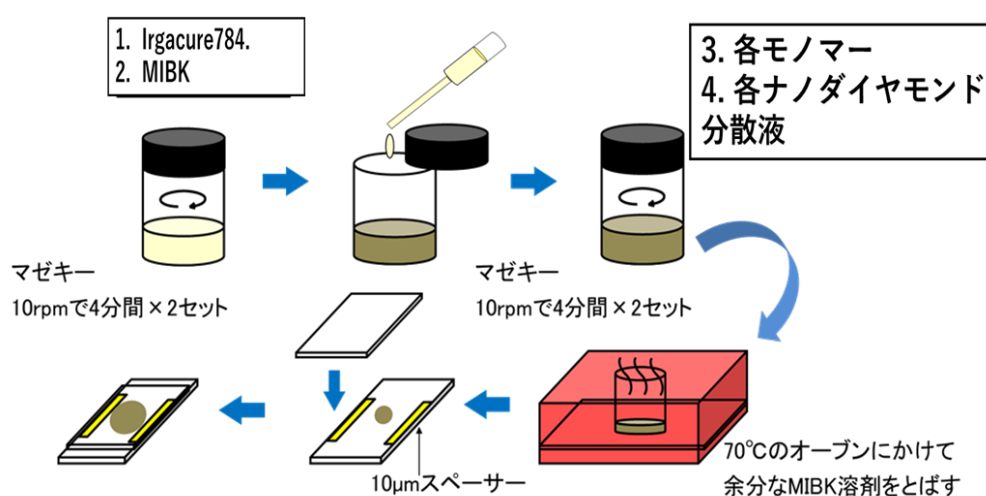


図 A-2 非アクリル修飾ナノダイヤモンド-ポリマーコンポジットフィルムの作成過程

付録 B フレネル反射を考慮した回折効率の 入射角度依存性からホログラフィック格子の 実効膜厚を求める方法とカレイダプログラム

過型屈折率体積格子において、位相不整合時の回折効率 η は Kogenik の 2 光波結合理論より

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{\Delta\alpha}{2\kappa}\right)^2} \sin^2 \left\{ \kappa L \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta\alpha}{2\kappa}\right)^2} \right\}, \quad (\text{B-1})$$

で与えられる。また、位相不整合量 $\Delta\alpha$ は以下の式で表される。

$$\Delta\alpha = -2\kappa \sin \Delta\theta \sin \theta_B = -K \sin \Delta\theta = -\frac{2\pi}{\Lambda} \sin \Delta\theta, \quad (\text{B-2})$$

ここで、 κ は Δn に比例した量で媒質中の光波の波数、 $\Delta\theta$ は媒質中のブラッグ角度のずれ、 θ_B はブラッグ角、 K は格子の波数である。位相整合時の回折効率は Kogelnik の式より以下の式で表される。

$$\eta_0 = \sin^2 \kappa L, \quad (\text{B-3})$$

ここで、 κ は以下の式で表される。

$$\kappa = \frac{1}{L} \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}, \quad (\text{B-4})$$

上式で η_0 は位相整合時の回折効率である。式 (B-2)と式 (B-4)を式 (A-1)に代入すると以下の式を得る。

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{\pi L \sin \Delta\theta}{\Lambda \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}}\right)^2} \sin^2 \left\{ \sin^{-1} \sqrt{\eta_0} \left[1 + \left(\frac{\pi L \sin \Delta\theta}{\Lambda \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \quad (\text{B-5})$$

ここで、 $\Delta\theta$ は試料内部でのブラッグ角離調である。試料の屈折率を n として、スネルの法則を用いて $\Delta\theta$ を空気中の角度に書き直すと式(B-5)は以下で与えられる。

$$\eta = \frac{1}{1 + \left(\frac{\pi L \sin \Delta\theta}{\Lambda n \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}}\right)^2} \sin^2 \left\{ \sin^{-1} \sqrt{\eta_0} \left[1 + \left(\frac{\pi L \sin \Delta\theta}{\Lambda n \sin^{-1} \sqrt{\eta_0}}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (\text{B-6})$$

この式から、回折効率の角度依存性を測定し、式(B-6)を用いて測定データにフィッティ

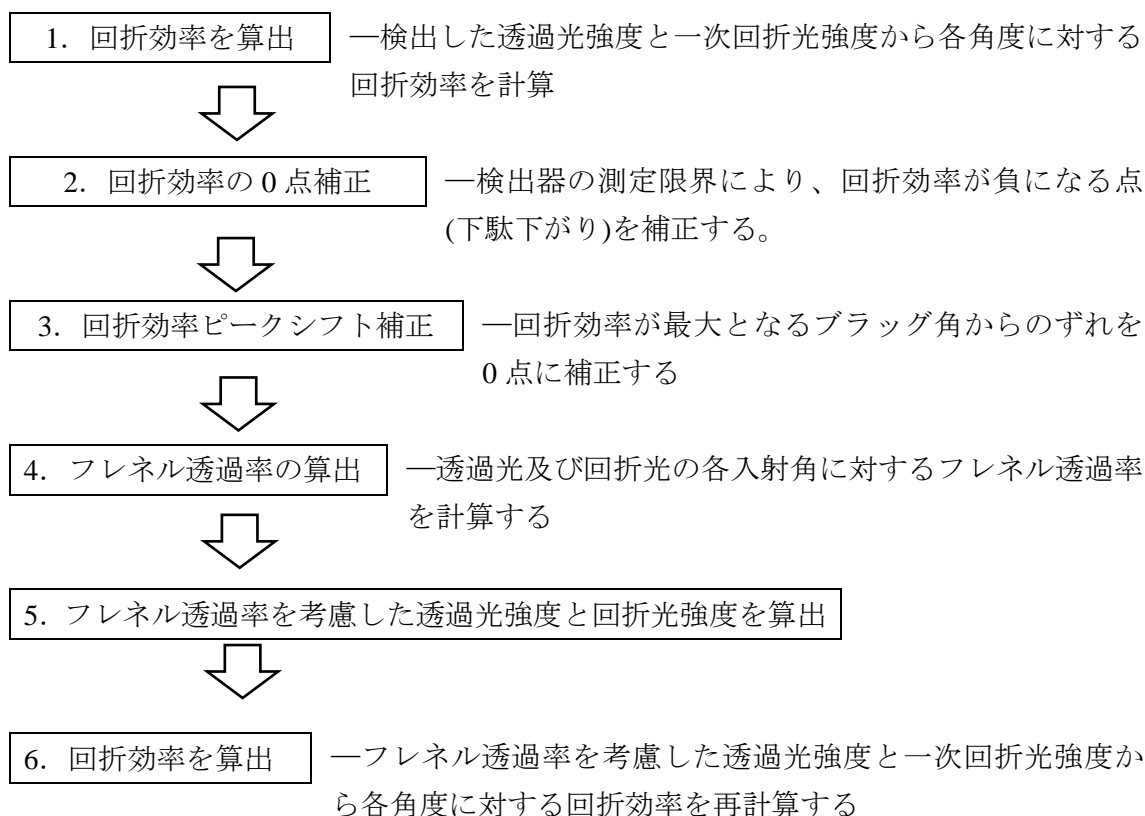
ングすることにより実効膜厚 L を抽出することができる。

ここで測定データは、ガラス面からのフレネル反射を考慮していないので、式(B-6)を用いてフィッチングするデータはフレネル反射率を考慮して補正したものでなくてはならない。この補正がない場合では、回折効率の角度依存性において、Bragg 角からのずれの大きさは同じでもフレネル反射率は異なるので、非対称な結果が得られてしまう。これを解消するには、こ透過光と回折光に対してフレネ透過率の補正を掛ければよい。S 偏光の光に対するフレネル透過率は以下の式で書き改すことができる。

$$T_s = \frac{n_0 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} t_s^2, \quad t_s = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_0 \cos \theta_2} \quad (9.5-1)$$

ここで n_0 及び n_1 は、入射前及び入射後の媒質の屈折率、 θ_1 及び θ_2 が入射角と出射角である。故に、式(9.5-1)を用いて透過光と回折光に対してフレネル反射率を補正したデータを算出し、それに対して式(B-6)を用いて測定データにフィッティングすることによりより正確な実効膜厚 L を抽出することができる。

以下に作成したカレイダプログラムのフローチャートを記述する。





7. 理論式をフィッティング

一式(B-6)を用いてデータにフィッティングしてホログラフィック格子の実効膜厚を計算する。

以下に実際に作成したカレイダプログラムの載せる。

```
=====
=====
; "Holo_Angle-rev181005.txt"
;   Kaleida Graph Functional Script File for Holographic Experiments.
;
;               Created by Shinsuke Takeuchi       2016.07.15 (Fri)
;               Revised by Kenta Sato and Akihisa Kageyama       2018.10.5
(Fri)
;
=====
=====
;
; For "Bragg Angle Detuning" Measurement.
; Use this 1st.
;
; Caution !!
; Before use this script, you must set
;   nReadout : Mean Refractive Index of sample @633nm
;   nRecording : Mean Refractive Index of sample @532nm
;
;
=====
=====

; The meanings of Data of Each Columns
;
; C0 : Angle (degree)
; C1 : Diffracted Light Intensity (Named: Diffracted (Original))
; C2 : Transmitted Light Intensity (Named: Transmit (Original))
; C3 : Not-Use
```

```

; ===== Above are Original Data. !! DO NOT CHANGE !! =====
; C4 : Angle (copied and manipulated in Zero Adjustment)
; C5 : Diffracted Light Intensity (copied and manipulated)
; ===== follows are calculated. =====
; C6 : Diffraction Efficiency ホキ@633nm
; C7 : Angle (rad) with Bragg Angle @wavelengthReading of the air.
; C8 : Bragg Angle Detuning in the air.(@wavelengthReading of the air)
; C9 : Bragg Angle Detuning in the film.(@wavelengthReading of the film)
; C10: Film thickness (calc. in the air)
; C11: Peak shift (calc. in the air)
; C12: Film thickness (calc. in the film)
; C13: Peak shift (calc. in the film)
; C14: Bragg Angle Detuning in the air(rad). (Fixed the shift)
; C15: Bragg Angle Detuning in the film(rad). (Fixed the shift)

; C16: Angle(cell to air)
; C17: theta1
; C18: cos(theta1)
; C19: theta2
; C20: cos(theta2)
; C21: Transmission coefficient amplitude(ts)
; C22: Transmittance(Ts)
; C23: Transmitted Light Intensity(Considered Fresnel reflectance)
; C24: Angle(cell to air)
; C25: theta1
; C26: cos(theta1)
; C27: theta2
; C28: cos(theta2)
; C29: Transmission coefficient amplitude(ts)
; C30: Transmittance(Ts)
; C31: Diffracted Light Intensity(Considered Fresnel reflectance)
; C32: Calculate Diffraction Efficiency(Considered Fresnel reflectance) ホキ @633nm.

;
=====
=====

```

```

;
;
name("Angle (deg)", C0);
name("Diffracted (Original)", C1);
name("Transmitted (Original)", C2);
name("Not-Use", C3)
;
; Copy Angle (degree) to prepare Zero Angle Adjustment.
C4 = C0;
name("Angle (deg) for Zero Adj.", C4)
;
; Copy Diffracted Light Intensity for Noise Reduction,
; and Reduce the Noise.
C5 = C1;
C5 = (C5 < 0) ? 0 : C5;
name("Diffracted (Noise Reduced)", C5);
;
; Calculate Diffraction Efficiency  $\eta$  @633nm.
C6 = C5 / (C5 + C2);
name("Diffraction Efficiency", C6);
;
;
; Conversion of a probe's incident angle in the air in deg. to that in rad.
C7 = C4 * pi / 180 + thetaBair;
name("Angle (rad) with Bragg(air)", C7);
;
; Bragg Angle Detuning in the air(rad).
C8 = C7 - thetaBair;
name("Bragg Angle Detuning in the air (rad)", C8);
;
; Bragg Angle Detuning in the film (rad).
C9 = invsin(sin(C7) / nReadout) - thetaBfilm;
name("Bragg Angle Detuning in the film(rad)", C9);
;
;
; Plot: Bragg Angle Detuning in the air

```

```

#SCRIPT
file = "C:\Users#END
;
; Film thickness (calc. in the air)
cell(0, 10) = m1;
name("L_air (um)", C10);

; Peak shift (calc. in the air)
cell(0, 11) = m2;
name("Peak shift by air (um)", C11);

#CLOSE

; Plot: Bragg Angle Detuning in the film
#SCRIPT
file = "C:\Users#END
;
; Film thickness (calc. in the film)
cell(0, 12) = m1;
name("L_film (um)", C12);

; Peak shift (calc. in the film)
cell(0, 13) = m2;
name("Peak shift by film (um)", C13);

#CLOSE

; Bragg Angle Detuning in the air(rad).
C14 = C8 - cell(0, 11);
name("Brg. Ang. Det.(shift) air (rad)", C14);

; Bragg Angle Detuning in the film(rad).
C15 = C9 - cell(0, 13);
name("Brg. Ang. Det.(shift) film (rad)", C15);

; Angle(cell to air)

```



```

C16 = (C0 + 39.27) * pi / 180;
name("Incident light angle into the air (rad)", C16);

; theta1
C17 = invsin(1*sin((C16))/1.524);
name("theta1 (rad)", C17);

; cos(theta1)
C18 = cos(C17);
name("cos(theta1)", C18);

; theta2
C19 = invsin(1.524 * sin(C17) / 1);
name("theta2 (rad)", C19);

; cos(theta2)
C20 = cos(C19);
name("cos(theta2)", C20);

; Transmission coefficient amplitude(ts)
C21 = 2 * 1.524 * C18 / (1.524 * C18 + 1 * C20);
name("ts", C21);

; Transmittance(Ts)
C22 = C21 * C21 * 1 * C20 / (1.524 * C18);
name("Ts", C22);

; Transmitted Light Intensity(Considered Fresnel reflectance)
C23 = C2 / C22;
name("Corrective TLI", C23);

```

```

; Angle(cell to air)
C24 = (C0 * (-1) + 39.27) * pi / 180;
name("Incident light angle into the air (rad)", C24);

; theta1
C25 = invsin(1*sin((C24))/1.524);
name("theta1 (rad)", C25);

; cos(theta1)
C26 = cos(C25);
name("cos(theta1)", C26);

; theta2
C27 = invsin(1.524 * sin(C25) / 1);
name("theta2 (rad)", C27);

; cos(theta2)
C28 = cos(C27);
name("cos(theta2)", C28);

; Transmission coefficient amplitude(ts)
C29 = 2 * 1.524 * C26 / (1.524 * C26 + 1 * C28);
name("ts", C29);

; Transmittance(Ts)
C30 = C29 * C29 * 1 * C28 / (1.524 * C26);
name("Ts", C30);

; Diffracted Light Intensity(Considered Fresnel reflectance)
C31 = C5 / C30;
name("Corrective DLI", C31);

; Calculate Diffraction Efficiency(Considered Fresnel reflectance) 本キ @633nm.
C32 = C31 / (C23 + C31);
name("Corrective DE", C32);

```

```

; Corrective diffraction Efficiency(Considered Fresnel reflectance) ホキ @633nm.
C6 = C32;
name("Corrective Diffraction Efficiency", C6);
;;;上の2行をコメントアウトすると今まで通りのフレネル反射率補正をしないグラフが
表示されますが、補正するデータはカレイダデータ表に保管されます;;;

; Plot: Bragg Angle Detuning in the air (Fixed the shift)
#SCRIPT
file = "C:\Users

; Plot: Bragg Angle Detuning in the film (Fixed the shift)
#SCRIPT
file = "C:\Users "
#END
;
;#CLOSE/OPT
;      window = 2
;#END
;
;
=====
=====
; End of "Holo_Angle-rev181005.txt"

```

付録 C 屈折率変調振幅とナノ微粒子の体積 空間変調度との関係式の導出

Kogelnik の結合モード理論において、周期的媒質中における屈折率は

$$n(z) = n_0 + n_1 \cos(Kz). \quad (C-1)$$

のように与えた。ここでは、屈折率変調が正弦的に周期的振動するものとしている。しかし、NPC 中においては光重合反応およびモノマーとナノ微粒子の相互拡散と相分離が同時に進行するためにホログラフィック格子形成過程は非線形であり、定常的な屈折率変調は正弦形状ではない。そこで、解析を容易にするためにホログラフィック露光によって生じた屈折率変調形状を図 C.1 に示す簡単化した矩形波とする。ここで、矩形波形 $\Delta n(z)$ をフーリエ級数展開する。

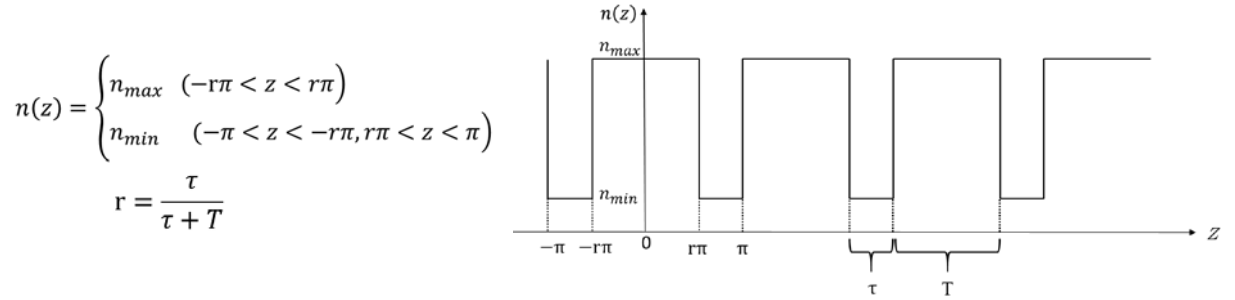


図 C.1 矩形屈折率波形

m 番目のフーリエ係数($m=0, 1, 3, \dots$)は次式で与えられる。

$$a_m = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} n(z) \cos m z dz \quad (C-2)$$

ここで、基本周期成分に相当するフーリエ係数($m=1$)は

$$a_1 = \frac{2}{\pi} (n_{\max} - n_{\min}) \sin(r\pi) \quad (C-3)$$

となる。ここで、 a_1 が Bragg 回折において正弦屈折率変調振幅 Δn_{sat} に相当することになる。そこで、 Δn と NPC 中でのポリマーとナノ微粒子の屈折率 n_n と n_p およびナノ微粒子体積分率の空間変調とを関係づけるために以下について考える。

ホログラフィック記録露光後の光干渉縞の暗部でのナノ微粒子の体積分率を f_{dark} 、明部での体積分率を f_{bright} とすると、ナノ微粒子の明部と暗部での体積分率の差は、

$$\begin{aligned}\Delta f &= f_{dark} - f_{bright} \\ (f_{dark} + f_{bright} &= 1)\end{aligned}\tag{C-4}$$

で定義できる。ただし、 f の最大値が1であることを考慮すると Δf は $f/2$ 以下であることがわかる。また、ナノ微粒子としてナノダイヤモンドを考慮して $n_n > n_p$ として光干渉縞の暗部での屈折率の最大値を n_{max} 、明部での屈折率を n_{min} とすると、それぞれの屈折率は Lorentz-Lorenz の近似式[4]を用いて、

$$\begin{aligned}n_{max} &= n_n f_{dark} + n_p (1 - f_{dark}) \\ n_{min} &= n_n f_{bright} + n_p (1 - f_{bright})\end{aligned}\tag{C-5}$$

と表すことが出来る。式(C-5)の差をとって、(C-4) を代入すると

$$n_{max} - n_{min} = (n_n - n_p) \Delta f\tag{C-6}$$

となる。上式の左辺を式 (C-3)に代入し、 $a_1 = \Delta n_{sat}$ であることを用いると

$$\Delta n_{sat} = \frac{2}{\pi} (n_n - n_p) \Delta f \sin(r\pi)\tag{C-7}$$

が導ける。以上から、Kogelnik の結合モード理論における屈折率変調 n_1 は、余弦波と矩形波を決める形状因子を a として以下にまとめることが出来る。

$$n_1 = a \Delta f (n_n - n_p)\tag{C-8}$$

$$a = \begin{cases} 1 & \text{正弦波} \\ \frac{2}{\pi} \sin(r\pi) & \text{矩形波} \end{cases}$$

式(B-8)から、光波長および中性子波長に対して Δn_{sat} を大きくするためには、 $|n_n - n_p|$ が大きくかつ $\Delta f (< f/2)$ も大きくできるホログラフィック露光時の相互拡散・相分離が良好で高濃度分散が可能なナノ微粒子の選択が必要であることがわかる。

参考文献

- [1] R. L. Sutherland, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, T. J. Bunning, and W. W. Adams , SPIE **2404**, 132 (1995).
- [2] T. N. Smirnova, SPIE **3773**, 364 (1999).
- [3] N. Suzuki, Y. Tomita, and T. Kojima, Appl. Phys. Lett. **81**, 4121 (2002).

[4] 花岡宗八, 「高屈折率有機ナノ微粒子-ポリマーコンポジットの屈折率分散の温度依存性」(電気通信大学平成 27 年度卒業論文).

付録 D 重合レートと重合光強度との関係式の導出

ホログラフィック記録アッセンブリーによるナノ微粒子の相互拡散を促進させるには、明部で重合するモノマーが遅延することが望ましいと考えられる。なぜなら、モノマーが重合する架橋反応が急速に進行すると、ポリマーによってナノ微粒子が捕獲され、明部から暗部へ拡散することができなくなる可能性があるためである。ここでは、重合反応速度を示す重合レートと重合光強度の関係式を導くことで、重合光強度による重合レートの変化について述べる。

光重合開始剤を C とし、それによって発生する一次ラジカルを $R\cdot$ とすると、



ここで、 k_d は開始剤の分解速度定数である。反応速度論から、開始剤反応速度は、

$$R_d = 2k_d f [C] \quad (D-2)$$

であり、 f は開始剤効率である。一次ラジカルによるモノマーの成長は、成長ラジカルを $P\cdot$ として、



と書ける。ここで、 k_i が開始速度定数である。また、開始反応速度 R_i は、

$$R_i = k_i [R\cdot] [M] \quad (D-4)$$

成長反応は、複数の成長ラジカルとモノマーによって、



と書くことができる。ここで、 k_p は成長速度定数であり、成長反応速度は、

$$R_p = k_p [P\cdot] [M] \quad (D-6)$$

ここで、重合反応において以下の 4 つの仮定をする。

- (i) k_p は P_n に関わらず一定とする
- (ii) 反応中の成長ラジカルの濃度は一定であり、生成速度と失活速度は等しいとする。
(準定常状態近似)

(iii)生成ポリマーの重合度が高いので、モノマーは生成反応にのみ消費される
 (IV)連鎖移動反応が起きても、重合速度は低下しない。
 停止反応は、再結合と不均一化により、



従って、再結合速度及び不均一化速度は、

$$R_{tc} = k_{tc}[P\cdot]^2 \quad (\text{D-9})$$

$$R_{td} = k_{td}[P\cdot]^2 \quad (\text{D-10})$$

ここで、 $k_{tc} + k_{td} = k_t$ とすると、媒質に含まれる M 以外のラジカル発生要素を A とすると、連鎖移動反応は、



仮定(iii)から、

$$\frac{d}{dt}[M] = -R_p - R_i = -R_p \quad (\text{D-13})$$

式(D-13)は、式(D-6)を用いて、

$$\frac{d}{dt}[M] = -k_p[P\cdot][M] \quad (\text{D-14})$$

ここで、開始剤 C が開裂する反応と、開始剤の一次ラジカルによってモノマーがラジカルに変化する反応を比較すると、後者の反応の方が時間が短いので、 $P\cdot$ の生成速度は、

$$R_p = 2k_{df}[C] \quad (\text{D-15})$$

と表せられる。また、式(D-9)と式(D-10)から、

$$R_t = k_t[P\cdot]^2 \quad (\text{D-16})$$

であり、また成長ラジカル濃度は一定である仮定から、

$$2k_d f[C] = k_t [P \cdot]^2 \quad (\text{D-17})$$

より、式(D-17)を $[P \cdot]$ について整理すると、

$$[P \cdot] = \left(\frac{2k_d f}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [C]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{D-18})$$

式(D-18)を式(D-14)に代入して、

$$\frac{d}{dt}[M] = -k_p \left(\frac{2k_d f}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [C]^{\frac{1}{2}} [M] \quad (\text{D-19})$$

より、これを $[M] = Ae^{-Bt}$ として解くと、

$$[M] = A \exp \left[-k_p \left(\frac{2k_d f}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [C]^{\frac{1}{2}} t \right] \quad (\text{D-20})$$

より、 $t = 0$ のとき、式(D-20)は $[M] = A$ であることから、 A は初期濃度である。

式(D-13)と式(D-19)から、

$$R_p = k_p \left(\frac{2k_d f}{k_t} \right)^{\frac{1}{2}} [C]^{\frac{1}{2}} [M] \quad (\text{D-21})$$

となる。また開始剤の量子効率 (=反応する分子の数 / 吸収された光子の数) を Φ とし、媒質中におけるある位置の重合光強度を $I(x)$ とすると、式(D-2)は、

$$R_d = 2fk_d[C] = \Phi I(x) \quad (\text{D-22})$$

式(D-22)を式(D-21)に代入して、

$$R_p = k_p \sqrt{\frac{2\Phi I(x)}{k_t}} = a \sqrt{I(x)}, \quad a = k_p \sqrt{\frac{2\Phi}{k_t}} \quad (\text{D-23})$$

となり、重合速度 R_p は $\sqrt{I(x)}$ に比例することが導ける。

付録 E ナノ微粒子の体積空間変調度とゲル化時間および粘度との関係式の導出

ホログラフィック記録露光におけるナノ微粒子及びモノマーの相互拡散を促進させるには、ナノ微粒子の拡散度合いを示す、ナノ微粒子の体積空間変調度 Δf の増大化が必要である。そこで、ホログラフィック記録アッセンブリーによるナノ微粒子の拡散モデルを考えることにより、相互拡散を促すためのパラメーターを導出することで、 Δf の増大化を理論的に導くことが可能であると考えられる。M. Ni らは、ナノ微粒子の相互拡散をアインシュタインの拡散方程式を用いることで、ナノ微粒子の濃度分布とゲル化時間及び粘度との関係性について考察した[1]。従って、ここでは Δf とゲル化時間及び粘度についての関係式を導出する。

ナノ微粒子を球形流体であると仮定すると、アインシュタインの拡散方程式より、ナノ微粒子の濃度を $C(x, t)$ とすると、

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (\text{E-1})$$

で書ける。ここで、

$$C' \equiv C - C_0 \quad (\text{E-2})$$

とおいて変数分離をする。

$$C' \equiv X(x)T(t) \quad (\text{E-3})$$

(E-3)を(E-1)へ代入すると

$$\frac{X(x)\partial T(t)}{\partial t} = \frac{DT(t)\partial X^2(x)}{\partial^2 x}$$

ここで、偏微分に対して t と x で整理すると、

$$\frac{1}{DT} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = \frac{1}{X(x)} \frac{\partial X^2(x)}{\partial^2 x} \quad (\text{E-4})$$

(E-4)式の成立条件は、

$$: \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = Da, \quad \text{且つ} \quad \frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2} = a \quad (\text{E-5})$$

(E-5)より

$$\frac{d^2X}{dx^2} = aX \quad (\text{E-6})$$

この解を

$$X(x) = A \cos(Kx) + B \sin(Kx) \quad (\text{E-7})$$

と仮定し、 $x=0$ で常に $X(0) = 0$ とすると

$$X(0) = A = 0 \quad (\text{E-8})$$

また、ナノ微粒子の濃度変化の周期は格子間隔 Λ であるから

$$X(x) = B \sin\left(\frac{2\pi}{\Lambda}x\right) \quad (\text{E-9})$$

これを式(E-5)へ代入する

$$-\frac{1}{B \sin\left(\frac{2\pi}{\Lambda}x\right)} \left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 \sin\left(\frac{2\pi}{\Lambda}x\right) = a \quad (\text{E-10})$$

$$\Leftrightarrow a = -\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2$$

よって(E-5)より

$$\frac{dT}{dt} = -\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 DT \quad (\text{E-11})$$

任意の定数を Y とおいてこれを解くと

$$T(t) = Y e^{-\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 Dt} \quad (\text{E-12})$$

$Y \neq 0$ かつ $T(0) = 0$ である必要条件は、

$$\begin{aligned} Y e^{-\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 D \cdot 0} &= 0 \\ \Leftrightarrow \left(e^{\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 D} - 1\right) e^{-\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 D \cdot 0} &= 1 - e^{-\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 D \cdot 0} = 0 \end{aligned} \quad (\text{E-13})$$

従って、

$$Y = \left(e^{\left(\frac{2\pi}{\Lambda} \right)^2 D} - 1 \right) \quad (\text{E-14})$$

$$\begin{aligned} \therefore T(t) = T(t) &= \left(e^{\left(\frac{2\pi}{\Lambda} \right)^2 D} - 1 \right) e^{-\left(\frac{2\pi}{\Lambda} \right)^2 Dt} \\ &= 1 - e^{-\left(\frac{2\pi}{\Lambda} \right)^2 Dt} \end{aligned} \quad (\text{E-15})$$

(E-3)(E-9)(E-15)より

$$C'(x, t) = B \sin\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) \left(1 - e^{-\left(\frac{2\pi}{\Lambda} \right)^2 Dt} \right) \quad (\text{E-16})$$

$$\begin{aligned} C'\left(\frac{\Lambda}{4}, t \rightarrow \infty\right) &= B \sin\left(\frac{2\pi}{\Lambda} \frac{\Lambda}{4}\right) \left(1 - e^{-\left(\frac{2\pi}{\Lambda} \right)^2 D \cdot \infty} \right) \\ &= C_f = C_{\max} - C_0 \end{aligned} \quad (\text{E-17})$$

従って、(E-2)(E-16)より

$$C(x, t) = C_0 + C_f \sin\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) \left(1 - e^{-\left(\frac{2\pi}{\Lambda} \right)^2 Dt} \right) \quad (\text{E-18})$$

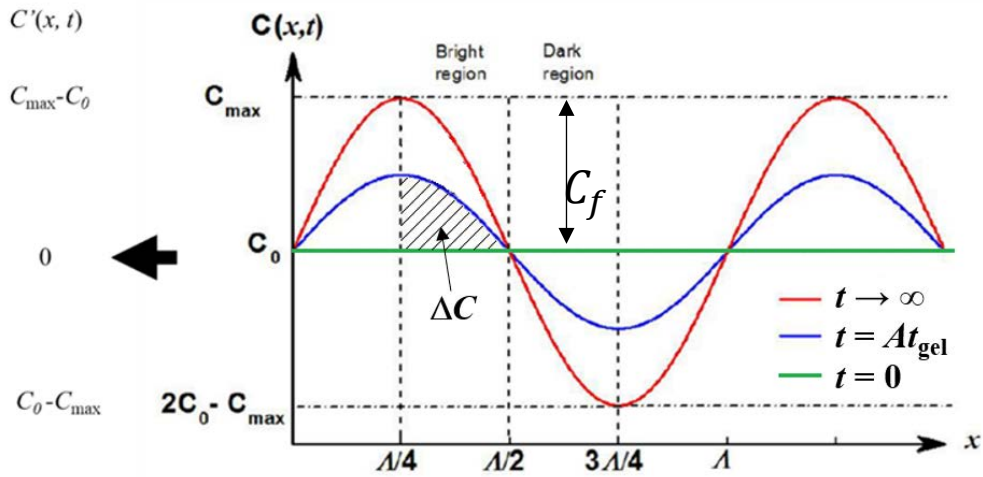


図 E-1 ナノ微粒子の濃度分布の時間変化

ある時刻 t における位置 x での濃度の変化 ΔC は、図 E-1 に示す領域であるから、

$$\Delta C = 2 \left[\int_{\frac{\Lambda}{4}}^{\frac{\Lambda}{2}} C(x, At_{\text{gel}}) dx - \int_{\frac{\Lambda}{4}}^{\frac{\Lambda}{2}} C(x, 0) dx \right] \quad (\text{E-19})$$

括弧内のそれぞれの項を I_1 , I_2 とおき、それぞれを解く。

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_{\frac{\Lambda}{4}}^{\frac{\Lambda}{2}} C_o dx + C_f \int_{\frac{\Lambda}{4}}^{\frac{\Lambda}{2}} \sin\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) dx \\ &= \int_{\frac{\Lambda}{4}}^{\frac{\Lambda}{2}} C_o dx + C_f \left[-\frac{\Lambda}{2\pi} \cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) \right]_{\frac{\Lambda}{4}}^{\frac{\Lambda}{2}} \end{aligned} \quad (\text{E-20})$$

$$\begin{aligned} &= \int_{\frac{\Lambda}{4}}^{\frac{\Lambda}{2}} C_o dx + C_f \left(-\frac{\Lambda}{2\pi} \right) (-1 - 0) \\ &= \frac{\Lambda}{4} C_o + C_f \left(\frac{\Lambda}{2\pi} \right) \end{aligned}$$

$$I_1 = \frac{\Lambda}{4} C_o + C_f \left(1 - e^{-\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 ADt_{\text{gel}}} \right) \int_{\frac{\Lambda}{4}}^{\frac{\Lambda}{2}} \sin\left(\frac{2\pi}{\Lambda} x\right) dx \quad (\text{E-21})$$

(E-20)の結果を用いて

$$I_1 = \frac{\Lambda}{4} C_o + C_f \left(\frac{\Lambda}{2\pi} \right) \left(1 - e^{-\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 ADt_{\text{gel}}} \right) \quad (\text{E-22})$$

$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$ と(E-20)(E-22)より

$$\Delta C = 2(I_1 - I_2) = \frac{\Lambda}{\pi} C_f \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 \frac{k_B T}{6\pi\eta r} At_{\text{gel}}} \right\} \quad (\text{E-23})$$

この関係式を、パラメータ A , B を用いて表すと、

$$\frac{\Delta f}{f} = A[1 - e^{-B(t_{\text{gl}}/\nu)}] \quad (\text{E-24})$$

として、 Δf とゲル化時間及び粘度との関係式を導ける。

参考文献

[1] M. Ni, H. Peng, Y. Liao, Z. Yang, Z. Xue, and X. Xie, *Macromolecules* **48**, 2958 (2015).